

# **Elektrische Charakterisierung und Defektanalytik von Silizium mit MDP und MD - PICTS**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Naturwissenschaftler Kay Dornich

geboren am 27. April 1977 in Freital

### **Gutachter**

Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Rüdiger Niklas, Freiberg

Dr. rer. nat. Armin Kempf, Burghausen

Prof. Dr. rer. nat. Hans Christian Alt, München

Tag der Verleihung: 28. April 2006

# 1 Inhalt

1	Inhalt.....	2
2	Kurzzusammenfassung der Ergebnisse.....	5
3	Einleitung.....	6
4	Thesen.....	10
5	Physikalischer Hintergrund.....	13
5.1	Photoleitungsexperiment.....	13
5.2	Minoritätsträgerlebensdauer.....	14
5.3	Shockley-Read-Hall Lebensdauer.....	15
5.4	Effektive Lebensdauer.....	16
5.5	Ladungsträgerverteilung.....	18
5.6	Defektwechselwirkung.....	19
5.7	Bestimmung der Aktivierungsenergie.....	20
6	Charakterisierungsmethoden von Halbleitern.....	21
6.1	Elektrische Charakterisierung.....	21
6.1.1	Microwave-Photoconductive decay ( $\mu$ -PCD ).....	21
6.1.2	Surface Photovoltage ( SPV ).....	22
6.1.3	Light Beam Induced Current ( LBIC ).....	23
6.2	Stöstellendiagnostik.....	23
6.2.1	Deep level Transient Spectroscopy ( DLTS ).....	23
6.2.2	Konventionelle PICTS.....	24
7	Messverfahren.....	25
7.1	Transienten.....	25
7.2	Microwave Detected Photoconductivity.....	26
7.3	Microwave Detected – Photo Induced Current Transient Spectroscopy.....	29
7.4	Intensitäts- und Längenvariation des Anregungslichtpulses.....	30
8	Apparaturkonzept und Entwicklung.....	34
8.1	Erste MDP und MD-PICTS Messplätze.....	35
8.2	MD-PICTS Messplatz.....	37
8.3	MDP Scanapparatur.....	38
8.4	Mikrowellenspektrometer.....	38
8.5	Skintiefe.....	40

---

9	Ausgewählte Messergebnisse an Silizium .....	42
9.1	Elektrische Charakterisierung mittels MDP .....	42
9.2	Elektrische Charakterisierung epitaktischer Schichten .....	45
9.3	Striation .....	49
9.4	Sauerstoff in Silizium .....	51
9.4.1	Sauerstoff in der Bauteilherstellung .....	51
9.4.2	Elektrische und strukturelle Eigenschaften des Sauerstoffs in Silizium .....	53
9.4.3	MD-PICTS Messungen an getempertem p- CZ- Silizium .....	54
9.4.4	Radiale Defektverteilung .....	58
9.4.5	Photolumineszenz Messungen .....	58
9.4.6	Zusammenfassung .....	61
9.5	Stickstoff dotierte Czochralski Silizium- Kristalle .....	63
9.5.1	Stickstoff in Silizium .....	63
9.5.2	Peak Zuordnung und Injektionslevelabhängigkeit .....	65
9.5.3	Dotierlevelvariation .....	66
9.5.4	Axiale Abhängigkeit .....	67
9.5.5	Oberflächendefekte und Temperaturbehandlung .....	68
9.5.6	Zusammenfassung .....	70
9.6	Float Zone Silizium .....	71
9.6.1	Probenvorbereitung .....	71
9.6.2	MD-PICTS Messungen an Float Zone Silizium .....	72
9.6.3	Diskussion .....	74
9.7	Metallkontamination .....	75
9.7.1	Spin-on-Kontamination .....	75
9.7.2	Eisen-Bor und Chrom-Bor Paar Spaltung .....	76
9.7.3	Überschussladungsträgerdichte .....	76
9.7.4	MD-PICTS an metallkontaminierten Proben .....	78
9.8	Photovoltaik Silizium .....	80
9.8.1	MD-PICTS an multikristallinem Silizium .....	80
9.8.2	Prozessübergreifende MDP Messungen an multikristallinem Silizium .....	81
9.9	Prozessübergreifende Defektanalytik .....	83
9.9.1	Ergebnisse .....	83
9.9.2	Bauteilwirkungen .....	85
10	Zusammenfassung und Ausblick .....	88

---

11	Danksagung.....	91
12	Eidesstattliche Erklärung.....	92
13	Veröffentlichungen.....	93
14	Abbildungsverzeichnis.....	97
15	Tabellenverzeichnis.....	100
16	Abkürzungsverzeichnis.....	101
17	Lebenslauf.....	103
18	Quellverzeichnis.....	104

## **2 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse**

Die Visualisierung bisher nicht nachweisbarer Defekte in hochwertigem Silizium konnte durch die Entwicklung neuer hochempfindlicher Mikrowellendetektionsverfahren erreicht werden. Dies eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten zur kontaktlosen und zerstörungsfreien Charakterisierung von Halbleitern. Insbesondere sind bisher unzugängliche Defekte in Silizium und selbst in dünnen epitaktischen Schichten nachweisbar. Elektrische Eigenschaften von Halbleitern wie Lebensdauer, Beweglichkeit und Diffusionslänge können bei kleinen Injektionsraten mit einer Ortsauflösung, die nur durch die Diffusionslänge der Ladungsträger limitiert ist, gemessen werden. Aufgrund der um mehrere Größenordnungen verbesserten Empfindlichkeit kann über ein Mikrowellenabsorptionssignal die Ladungsträgeremission aus Defekten selbst bei qualitativ hochwertigstem Silizium untersucht werden. Dies ermöglicht die Vorhersage elektrischer Eigenschaften von Bauelementen bereits an den Ausgangswafern.

### 3 Einleitung

Die Entwicklung und die Anwendung einer Familie neuer kontaktloser und zerstörungsfreier Messverfahren erlaubt die elektrische Charakterisierung und Defektanalyse an verschiedenen Halbleitern mit bisher unerreichter Empfindlichkeit. Mit Hilfe derartiger Methoden können Lücken in den Analysemöglichkeiten etablierter Verfahren geschlossen und Unzulänglichkeiten sinnvoll ergänzt werden. Es wird die Möglichkeit der Analyse bisher nicht zugänglicher Defekte geschaffen.

Physikalische Grundlage der neu entwickelten Methoden ist die konventionelle photo induced current transient spectroscopy (PICTS). Diese Methode ist bei semiisolierenden III-V - Halbleitern, wie z.B. Galliumarsenid und Indiumphosphid, für die Defektanalytik über Jahrzehnte etabliert. Sie kann aber aufgrund von Empfindlichkeitsproblemen nicht an niederohmigerem Material, wie z.B. Silizium, angewendet werden. Hierfür wurde ein Detektionssystem mit bisher nicht erreichter Empfindlichkeit entwickelt. Der Vergleich der neu entwickelten Methoden und der konventionellen PICTS wurde von Dr. Bianca Gründig Wendrock kürzlich in einer Dissertation zum Thema: Mikrowellendetektierte Photoleitung und PICTS – Methodik und Anwendungen auf GaAs veröffentlicht<sup>1,2</sup>.

Jedoch fächern aus dieser Neuentwicklung resultierende und zu bearbeitende Fragestellungen weit auf. Im wissenschaftlichen Bereich konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf den indirekten Halbleiter Silizium, der erstmals mit derartigen Methoden untersucht wurde. Im Gegensatz zum direkten Halbleiter Galliumarsenid sind dort die Aussagemöglichkeiten viel weitreichender<sup>3</sup>. Beispielsweise ist die Lebensdauer der Minoritätsträger ausreichend lang, um mit den neuen Verfahren direkt gemessen werden zu können. Dies ermöglicht bei simultaner Messung der Diffusionslänge erstmals den messtechnischen Zugang zu zerstörungsfreien orts aufgelösten Beweglichkeitstopogrammen von Minoritätsträgern. Die umfassenden messtechnischen Aussagemöglichkeiten zogen eine Fülle von Konsequenzen nach sich. Nicht zuletzt beflügelt durch ein großes Industrieinteresse, führte dies zu raschen technologischen Weiterentwicklungen.

Neben der Etablierung der Methode und der dafür notwendigen Technologie wurde eine Reihe von Erkenntnissen über Defekte gewonnen.

Ausgewählte Beispiele werden exemplarisch gezeigt, wie z.B. die elektrische Charakterisierung von thermischen Donatoren an p- dotiertem Silizium in einem Temperaturbereich von 450°C bis 900°C, die Identifizierung eines bisher unbekannten

Akzeptors in Float Zone gezogenem Silizium, Stickstoff - Sauerstoff Komplexe oder Defekte in der Umgebung von Versetzungen<sup>4,5,6</sup>.

Apparative Entwicklungen umfassen Bereiche wie Mikrowellentechnik, Feinmechanik, Elektronik, Software und Auswerteverfahren. Die Einführung der Methoden zur Bearbeitung industrieller Problemstellungen erforderte außerdem die Auseinandersetzung mit technologischen Fragestellungen der Halbleiterfertigung.

Neue Methoden, welche die Analyse einer derartigen Fülle von Materialien und Eigenschaften erlauben, können unmöglich erschöpfend innerhalb einer Promotionsarbeit behandelt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Messtechnik ausgehend von ersten Vorversuchen am Galliumarsenid weiterentwickelt und es wurden die apparativen Grundlagen geschaffen, mit deren Hilfe die Analyse einer Vielzahl von Halbleitern ermöglicht wird. Diese Arbeit dient als erster Überblick für Silizium.

Die Arbeit gliedert sich in einen allgemein physikalischen Teil mit der Behandlung von, im Verlauf der Arbeit wieder aufgegriffenen, allgemeinen Grundlagen. Dem folgt ein Überblick über bereits etablierte andere Charakterisierungsmethoden mit Zugang zu ähnlichen Messgrößen. Bevor auf apparative Entwicklungen eingegangen wird, werden spezifische methodische Grundlagen vertieft. Zum Herausarbeiten der Vorteile der neuen Messtechniken folgt eine Reihe von Beispielen. Begonnen wird mit Topographiemöglichkeiten, insbesondere auch an Grenzflächendefekten von epitaktischen Schichten (Epi)<sup>7</sup>. Aufgrund der bisher nicht erreichten Empfindlichkeit gelingt auch die elektrische Analyse einer breiten Palette von epitaktischen Schichten auf Silizium. Dem folgt die Charakterisierung mehrerer signifikanter Messserien an qualitativ hochwertigem Silizium. Dabei können eine Reihe bisher nicht zugänglicher Defekte nachgewiesen und größtenteils zugeordnet werden. Ziel ist es unter anderem auch, die Möglichkeiten der neuen Methoden für die Defektanalytik kennen zu lernen und gemessene Defekte zuzuordnen. Damit werden die Grundlagen für vertiefende Analysen zur Verfügung gestellt. Darauf aufbauend wurden und werden in der Arbeitsgruppe eine Reihe von Arbeiten zu weiterführenden Fragestellungen auch an anderen Materialien bearbeitet.

Die abschließenden Kapitel demonstrieren die Empfindlichkeit der Methode bei den kleinsten möglichen noch messbaren Injektionsraten. Es folgen prozessübergreifende Messungen. Schließlich wird eine Pilotstudie zur Korrelation von, an den Ausgangswafern gemessenen, elektrischen Größen mit den sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Eigenschaften hergestellter elektronischer Bauelemente vorgestellt.

Die Entwicklung der Messtechnik überspannt mehrere Generationen von Apparaturen unterschiedlicher Spezifikationen und Spezialisierungen. Die Erweiterung der Technologie, aufgrund gewonnener Erkenntnisse, erfolgt nach wie vor und lässt noch für mehrere Jahre offene Fragestellungen und Entwicklungsbedarf erkennen. Der Einsatz reicht von rein wissenschaftlichen und akademischen Fragestellungen über Halbleiterindustrie - bezogene Materialoptimierungen bis hin zur Optimierung industrieller Produktionsprozesse der Wafer- und Bauelementherstellung. Die Einsatzmöglichkeiten für inline- Produktionsüberwachungen sind bereits erkennbar.

Prinzipielle messtechnische Grundlage ist die Nutzung eines absorptiven Mikrowellendetektionssystems, welches um Größenordnungen empfindlicher ist als herkömmliche Systeme. Die primäre Messgröße ist die Änderung des komplexen Widerstandes eines Mikrowellenresonators durch Unterschiede im Absorptions- bzw. Dispersionsverhalten einer geeignet gekoppelten Halbleiterprobe unter veränderlicher Beleuchtung. Die Widerstandsänderung ist dabei proportional zur zeitabhängigen Photoleitung der Messprobe.

Es werden zwei wesentliche Bereiche der neu entwickelten Messtechnik unterschieden. Einerseits können topographische Messung elektrischer Parameter, wie Diffusionslänge ( $L$ ), Beweglichkeit ( $\mu$ ) und Minoritätsträgerlebensdauer ( $\tau$ ), durchgeführt werden. Diese Methode wurde „Microwave Detected Photoconductivity“ (MDP) genannt. Die optische Ortsauflösung liegt im Bereich von  $1\mu\text{m}$ , die physikalische Auflösung ist lediglich noch diffusionslängenlimitiert und damit materialabhängig. Andererseits können mit erheblichem experimentellem Mehraufwand temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden, „Microwave Detected-Photo Induced Current Transient Spectroscopy“ (MD-PICTS). Daraus werden Defektinformationen wie Aktivierungsenergie ( $E_A$ ), Einfangquerschnitt ( $\sigma$ ) und Abschätzungen der Defektkonzentration gewonnen. Dies entspricht den aus Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) gewonnen Größen. Allerdings können diese jetzt kontaktlos, zerstörungsfrei und topographisch gemessen werden. Darüber hinaus bestehen bei MD-PICTS Messungen weniger Einschränkung durch die Lage des Fermi-niveaus. Es können durch die Besetzung der Defekte über Valenz- oder Leitungsband sowohl mit DLTS identische als auch bisher damit nicht messbare Defekte detektiert werden. Informationen über einige andere mit DLTS untersuchbare Defekte gehen zuweilen allerdings auch verloren. Für eine Reihe von Fragestellungen bieten sich daher DLTS und MD-PICTS als komplementäre Analyse-möglichkeiten an.



Generell können Proben über einen sehr großen Widerstandsbereich hinweg untersucht werden. Das untere Limit ist bei einem spezifischen Widerstand ( $\rho$ ) von etwa  $0,1 \, \Omega\text{cm}$  zu suchen, eine obere Grenze ist nicht vorhanden. Eine spezielle Probenpräparation ist im Allgemeinen nicht notwendig. Messungen können u.a. an ganzen Kristallen, Blöcken, sägerauen, polierten, diffundierten oder selbst an partiell metallisierten Wafern (z.B. fertige Solarzellen) durchgeführt werden. Dies ist ein entscheidender Vorteil insbesondere auch für industrielle Anwendungen, da hier kontaktlose Messungen Grundvoraussetzung für inline-Produktkontrollen sind. Es können erhebliche Kosten und Aufwand durch bisher notwendige Kontaktierungen eingespart werden. Solche Kontaktierungen sind überdies mit einer Reihe von Nebenwirkungen verbunden, sie sind auch störanfällig und nicht immer realisierbar.

MDP und MD-PICTS arbeiten bei Injektionsraten, die vergleichbar mit denen unter Betriebsbedingungen von realen Bauelementen sind. Dies ist bei vielen etablierten Verfahren aufgrund der um Größenordnungen geringeren Nachweisempfindlichkeit oft bei weitem nicht der Fall. Die neuen Verfahren erlauben einen Zugang zu Defekten, die unter realen Arbeitsbedingungen der Bauelemente relevant sind und die nicht unbedingt mit denen bei höheren Injektionsraten wirksamen Defekten identisch sein müssen. Erst optische Leistungen in einem Bereich unter  $10 \, \mu\text{W}$  erlauben den Zugang zu, in geringsten Konzentrationen vorkommenden, Defekten in heutigen hochwertigen Halbleitermaterialien. Wesentlich höhere Injektionsraten führen bei gegebener konstanter Defektkonzentration zum Verlust der Defektinformation im Signaluntergrund. Ursache hierfür ist die gegenüber dem Defektsignal überproportionale Vergrößerung des Photoleitungssignals der freien Ladungsträger bei höheren Injektionsraten.

Die Untersuchungsmöglichkeiten reichen von qualitativ hochwertigem elektronischem und multikristallinem Silizium unterschiedlicher Präparationsstufen, Galliumarsenid, Indiumphosphid<sup>8,9,10</sup>, Siliziumcarbid, Germanium, Kupfer-Gallium-Diselenid<sup>11</sup> über epitaktische Schichten bis hin zu Bauelementuntersuchungen über Produktionsschritte hinweg.

## 4 Thesen

1. Es wurde eine Familie neuer Messmethoden zur kontaktlosen, elektrischen Charakterisierung von Halbleitern entwickelt. Aufgrund der um Größenordnungen höheren Empfindlichkeit können bisher nicht zugängliche Defekte untersucht werden.
2. Es kann bei Injektionsraten (Konzentration der Photoladungsträger) bis herab zu  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  gemessen werden. Diese Injektionsraten liegen um Größenordnungen unter den Möglichkeiten vergleichbarer Methoden. Dies ermöglicht die Untersuchung von Defekten bei Injektionsraten, die den realen Arbeitsbedingungen der Bauelemente nahe kommen. In diesem Bereich sind andere Defekte wirksam als bei höheren Injektionsraten.
3. Die Möglichkeiten von MDP (microwave detected photoconductivity) und MD-PICTS (microwave detected-photo induced current transient spectroscopy) werden an Silizium demonstriert. Dabei konnten nur erste Beispiele bearbeitet werden. Das Anwendungsfeld der Methoden ist derart umfangreich, dass diese Arbeit lediglich als Ausgangspunkt für weiterreichendere Untersuchungen in der Zukunft gesehen werden kann. Unterstrichen wird dies durch die enorme Resonanz aus der Industrie auf die neuen Methoden.
4. Es können Größen wie die Minoritätsträgerlebensdauer, Diffusionslänge, Photoleitung und Beweglichkeit mit MDP topographiert werden. Es ist erstmals möglich, orts aufgelöste Topogramme der Leitfähigkeitsbeweglichkeit (conductivity mobility) zu erstellen. Daraus ergab sich, dass die Minoritätsträger-Diffusionskonstante in Silizium, wie sie für viele Betrachtungen verwendet wird, nicht als konstant angesehen werden kann. Dies wurde erstmals für einen indirekten Halbleiter gezeigt, da hier die Träger-Lebensdauer ausreichend lang ist, um direkt gemessen werden zu können.

5. Es wird gezeigt, dass MD-PICTS eine orts aufgelöste Defektanalytik an qualitativ hochwertigem Silizium ermöglicht. Damit konnten bisher nicht nachweisbare Defekte untersucht werden.
6. Mit MD-PICTS kann erstmals die in p- dotiertem Czochralski (CZ) gezogenem Silizium elektrisch bisher nicht nachweisbare Defektgruppe der Thermischen Donatoren nachgewiesen werden. Es wird postuliert, dass derartige Defekte sich bei thermischer Behandlung über 600°C von elektrisch aktiven Doppeldonatoren in elektrisch inaktive Trapzustände umwandeln. Dies ist eine erhebliche Ergänzung der bisherigen Vorstellungen. Es ist erstmals möglich, diese Sauerstoff- korrelierte Defektgruppe bis über den Nukleationsbereich hinaus bis hin zu wenigstens 900°C thermischer Behandlung zu verfolgen. Dies gibt einen neuen Ansatz zur wichtigen Fragestellung des Sauerstoffmanagements bei der Herstellung von Siliziumbauelementen.
7. In Korrelation mit Photolumineszenz (PL) kann ein bisher unbekannter MD-PICTS Peak Defekten in der Umgebung von Versetzungen zugeordnet werden. Dies entspricht den D1- und D2- Peaks bei Photolumineszenz- Messungen.
8. Ein mit MD-PICTS an Stickstoff- dotiertem Czochralski- gezogenem Silizium gemessener Peak kann mit hoher Wahrscheinlichkeit der Gruppe der Stickstoff- Sauerstoffkomplexe in Silizium zugeordnet werden.
9. Die Entstehung bisher unbekannter Defektniveaus durch thermische Behandlung in Float Zone (FZ) gezogenem Silizium kann mittels MD-PICTS nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich vermutlich um tiefe Akzeptoren. Deren Nachweis gelingt sowohl für n-, und über ein Kompensationsmodell auch für p- dotiertes Material.
10. Aufgrund der bisher nicht erreichten Empfindlichkeit der Methode kann mit MDP eine breite Palette von epitaktischen Schichten auf Silizium untersucht werden. Es ist

möglich, Grenzflächendefekte zwischen Substrat und epitaktischer Schicht hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften zu unterscheiden.

11. In einer Pilotstudie wurden die Möglichkeiten der Defektuntersuchung über Prozessschritte hinweg am Beispiel von Photodetektoren demonstriert. Dabei können die Eigenschaften der fertigen Bauteile mit den mittels MDP gemessenen elektrischen Eigenschaften des Ausgangswafers direkt korreliert werden.

## 5 Physikalischer Hintergrund

### 5.1 Photoleitungsexperiment

Von Photoleitungsexperimenten wurde erstmals von Stevenson und Keys 1955 berichtet<sup>12</sup>. Dabei werden Elektron- Loch- Paare optisch generiert. Über den Abfall der Ladungsträgertransiente nach Abschalten des Anregungslichtes wird die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt. Die erzeugten Ladungsträger können entweder durch Kontakte oder kontaktlos detektiert werden. Dabei werden kontaktlose Methoden bevorzugt, da hier die Kontaktierung entfällt und dies eine zerstörungsfreie Materialuntersuchung ermöglicht. Für kontaktlose Messungen werden Mikrowellendetektionssysteme verwendet. Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte System stellt für unterschiedlichste Silizium-Materialien eine wesentliche Erweiterung derartiger Systeme dar. Die Empfindlichkeit wird dabei aufgrund eines innovativen Detektionssystems um mehrere Größenordnungen verbessert.

Ausgangspunkt von Photoleitungsexperimenten ist das thermische Gleichgewicht mit Generationsrate  $G$  und Rekombinationsrate  $RR$ :

$$G = -RR \quad [5.1]$$

Überschussladungsträger werden optisch generiert wenn  $h\nu > E_g$  ist. Dabei ist  $G$  für intrinsische Anregung eine Funktion der Eindringtiefe ( $x$ ) des Lichtes:

$$G(x) = \alpha * \Phi(1 - R)e^{-\alpha x} \quad [5.2]$$

$\Phi$  ist die Intensität des eingestrahlteten Lichtes,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.  $G$  wird noch um den reflektierten Anteil  $R$  gemindert.

Unter der Annahme, dass optisch generierte Ladungsträger im Leitungsband dominieren, ist die Ladungsträgerkonzentration  $n$  proportional der Lebensdauer  $\tau_{eff}$ , woraus mit 5.2 folgt:

$$n = \tau_{eff} * \alpha * \Phi(1 - R)e^{-\alpha x} \quad [5.3]$$

Dies bewirkt eine Änderung der Leitfähigkeit:

$$\Delta\sigma = e * \Delta n * \mu \quad [5.4]$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $\mu$  die Leitfähigkeitsbeweglichkeit und  $n$  die Ladungsträgerkonzentration. Dabei ist  $\Delta n = \Delta p$ .

Nach Abschalten des Anregungspulses kann der Abfall der Ladungsträgerdichte beschrieben werden als:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 * e^{-\frac{t}{\tau_{eff}}} \quad [5.5]$$

$\tau_{eff}$  ist dabei die effektive Lebensdauer.

## 5.2 Minoritätsträgerlebensdauer

Es wird im Folgenden ein zusammenfassender Überblick über die grundlegenden Abhängigkeiten der Lebensdauer gegeben. Darüber hinaus wird auf weiterführende Literatur verwiesen<sup>13,14,15,16</sup>.

Die Rekombinationslebensdauer ( $\tau_{eff}$ ) von Minoritätsladungsträgern ist die Zeit, in der eine Überschussladungsträgerkonzentration auf den  $e$ -ten Teil abgeklungen ist. Diese Größe ist neben der Diffusionslänge und -Beweglichkeit eine der fundamentalen Parameter zur Beschreibung der Qualität von Halbleitern.

Unterschiedliche Methoden der Lebensdauerbestimmung führen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Physikalische Ursachen sind die Abhängigkeit der Lebensdauer vom Injektionslevel, von Energieniveaus oder Rekombinationszentren im Bandgap und von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe.

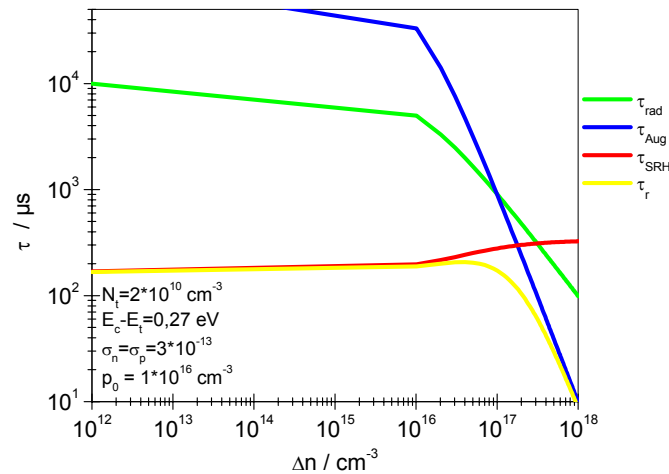
Da es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt, werden für Rekombinationsprozesse Phononen benötigt. Dies resultiert in vergleichsweise langen Lebensdauern, die im Bereich von  $\mu s$  bis  $ms$  liegen.

Die Rekombinationslebensdauer (Bild 1) wird bestimmt durch die Shockley-Read-Hall Lebensdauer ( $\tau_{SRH}$ )<sup>17</sup>, strahlende Rekombination ( $\tau_{rad}$ ) und Auger Rekombination ( $\tau_{Aug}$ ).

$$\tau_{eff} = \frac{1}{\tau_{SRH}^{-1} + \tau_{rad}^{-1} + \tau_{Aug}^{-1}} \quad [5.6]$$

Auger und strahlende Rekombination dominieren bei hohen Injektionsraten. Dabei ist entweder ein drittes Teilchen beteiligt, welches die frei werdende Energie aufnimmt, oder die

Energie wird in Form eines Photons abgegeben. Beide Vorgänge sind hier nicht von Interesse, da bei sehr kleinen Injektionsraten gemessen wird.



**Bild 1:** Abhängigkeit der Rekombinationsmechanismen von der Überschussladungsträgerkonzentration bzw. Injektionsrate, Beispielrechnung am  $\text{B}_i\text{O}_i$  Komplex in Silizium

### 5.3 Shockley-Read-Hall Lebensdauer

Bei niedrigen Injektionsraten dominiert  $\tau_{\text{SRH}}$ . Die Rekombination erfolgt über genau ein dominierendes Rekombinationszentrum<sup>17</sup>. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Phononen abgegeben. Derartige Störstellen oder Rekombinationszentren werden über den Einfangquerschnitt und die energetische Lage im Bandgap beschrieben.

Der Einfangquerschnitt ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen einem Ladungsträger und einer Störstelle. Dabei wird zwischen Einfangquerschnitten für Elektronen ( $\sigma_n$ ) und Löchern ( $\sigma_p$ ) unterschieden. Der Einfangquerschnitt ist temperaturabhängig und besitzt eine Aktivierungsenergie für den Einfang. Diese beschreibt die Stärke der Elektron - Phonon Wechselwirkung und ist eine Ursache für Unterschiede in der Aktivierungsenergiebestimmung an identischen Defekten bei verschiedenen Messmethoden.

Die Einfangkoeffizienten  $c_p$  und  $c_n$  sind umgekehrt proportional zu den Einfangszeitkonstanten  $\tau_{p0}$  und  $\tau_{n0}$ . Die Einfangkoeffizienten sind proportional zur mittleren Anzahl eingefangener Ladungsträger pro Zeit.

$$c_n = N_t * \sigma_n * v_{th} = \frac{1}{\tau_{n0}}$$

$$c_p = N_t * \sigma_p * v_{th} = \frac{1}{\tau_{p0}}$$
[ 5.7]

Mit der Defektkonzentration  $N_t$ , der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger  $v_{th}$  sowie der Lage des Energieniveaus des Rekombinationszentrums  $E_t$  ist:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n}$$
[ 5.8]

$n_0$ ,  $p_0$  sind die Ladungsträgerdichten im Gleichgewicht,  $n_1$  ist die Dichte der Elektronen im Leitungsband,  $p_1$  die der Löcher im Valenzband.

$$n_1 = N_c e^{-\frac{E_c - E_t}{kT}}$$

$$p_1 = N_v e^{-\frac{E_t - E_v}{kT}}$$
[ 5.9]

Dabei ist  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur,  $N_c = 3.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $N_v = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  sind die effektiven Zustandsdichten der Bänder in Silizium.

Sowohl die thermische Geschwindigkeit  $v_{th} = 10^6 \dots 10^7 \text{ cm/s}$  der Ladungsträger als auch die Einfangquerschnitte haben eine Temperaturabhängigkeit, die jedoch in den meisten Fällen vernachlässigt wird.

$$\sigma = \sigma_0 * T^{-1.5}$$
[ 5.10]

Der Zusammenhang zwischen der im SRH - Formalismus verwendeten Überschussladungsträgerdichte ( $\Delta n$ ) und der Injektionsrate ( $\eta$ ) kann geschrieben werden als:

$$\eta = \frac{\Delta n}{p_0 + n_0}$$
[ 5.11]

## 5.4 Effektive Lebensdauer

Die gemessene effektive Lebensdauer ( $\tau_{eff}$ ) setzt sich aus der Bulklebensdauer des Materials ( $\tau_{bulk}$ ) und aus der durch die Oberflächenrekombination gegebenen Lebensdauer ( $\tau_o$ ) zusammen.



$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_o} \quad [5.12]$$

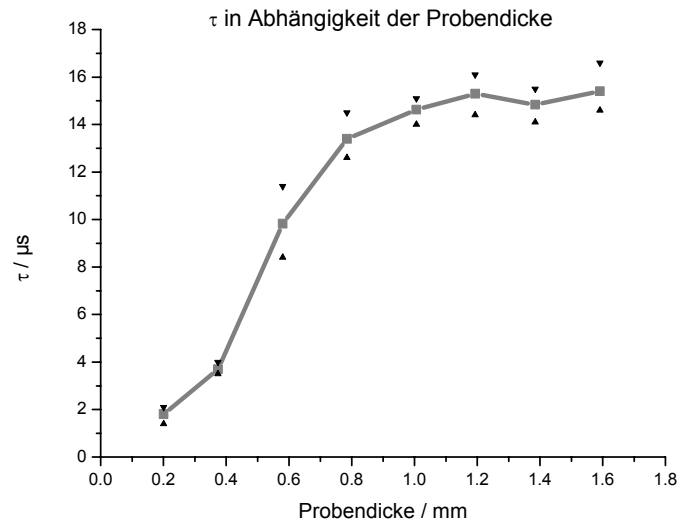
Bei Wafer- Oberflächen mit natürlichem Oxid ohne Oberflächenpassivierung dominiert die Oberflächenrekombination. Für die Materialeigenschaften ist jedoch häufig die Volumenlebensdauer von Interesse, da die Oberfläche durch nachfolgende Produktionsprozesse in der Regel wesentlich verändert und / oder passiviert wird und damit keinen weiteren Einfluss auf die Eigenschaften des späteren Bauelementes nimmt. Eine exakte Beschreibung der Oberflächenlebensdauer kann analytisch erfolgen<sup>18</sup>:

$$\frac{1}{\tau_o} = D\beta^2 \quad [5.13]$$

Dabei kann  $\beta$  errechnet werden aus:

$$\tan\left(\frac{\beta d}{2}\right) = \frac{s_r}{\beta D} \quad [5.14]$$

D ist die Diffusionskonstante der Ladungsträger,  $s_r$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und d die Probendicke. Bild 2 zeigt die gemessene Abhängigkeit der effektiven Lebensdauer von der Probendicke.



**Bild 2:** Gemessene effektive Lebensdauer in Abhängigkeit der Probendicke bei konstanter Oberflächenrekombination an p- dotiertem Silizium

Es ist oft nicht notwendig, den exakten Wert der Oberflächenlebensdauer zu kennen, solange

die Oberflächenlebensdauer wesentlich größer als die Volumenslebensdauer ist. Erreicht werden kann dieser Zustand durch Oberflächenpassivierung, wie z.B. Absättigen freier Bindungen. Zur Passivierung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung.

#### 1. Passivierung mittels einer Jod-Alkohol Lösung.

Dabei wird der Wafer in eine Plastiktüte eingeschweißt. Vorteil ist die im Vergleich beste Passivierung und einfache Handhabung ohne großen technischen Aufwand.

Rezeptur: 1 g Jod ( doppelt sub. reinst für Analyse ) auf 100 ml Reinstalkohol.

#### 2. Nass- oder Trockenchemische Oxide werden aufgebracht.

In dieser Arbeit wurde Proben mit thermischem Oxid verwendet, welches bei 950°C, 20 min hergestellt wurde.

#### 3. Nitridschichten können aufgebracht werden.

Dies wird in großem Umfang bei der Solarzellenherstellung angewandt.

Darüber hinaus sind noch eine Reihe anderer Verfahren in der Literatur beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Anwendung fanden.

## 5.5 Ladungsträgerverteilung

Bei intrinsischer Anregung mit einer fokussierten Lichtquelle verteilen sich Ladungsträger in Abhängigkeit ihrer Lebensdauer und Beweglichkeit im Material.

### Diffusionslänge

Die Diffusionslänge (L) bezeichnet die Weglänge, nach der die Zahl diffundierender Minoritätsladungsträger auf den e-ten Teil abgenommen hat. Die Diffusionslänge kann berechnet werden aus:

$$L = \sqrt{D \cdot \tau_{eff}} \quad [5.15]$$

Die Diffusionskonstante D kann aus der Einsteinrelation  $D = kT\mu/e$  gewonnen werden. Wichtig anzumerken ist, dass D keine Konstante, ist sondern von der Beweglichkeit ( $\mu$ )

abhängt. Dies wird in vielen Betrachtungen vernachlässigt. Häufig kann nur die Hallbeweglichkeit gemessen werden. MDP erlaubt es, einen Kontrast der Leitfähigkeits-Beweglichkeit orts aufgelöst zu topographieren. Die Auflösung jeder elektrischen Messung ist nicht nur durch die optische Auflösung limitiert, sondern auch durch die Diffusionslänge. Innerhalb der Diffusionslänge dominiert das jeweils stärkste elektrisch aktive Störzentrum.

### Dielektrische Relaxationszeit

Im Allgemeinen ist es schwieriger Minoritäts- statt Majoritätsladungsträger zu untersuchen. Im Falle von Photoleitungsexperimenten an dotierten Proben werden jedoch innerhalb der dielektrischen Relaxationszeit ( $\tau_D$ ) die generierten Majoritätsladungsträger sehr schnell über den ganzen Wafer verteilt. Sie tragen in erster Näherung nicht zum Mess-Signal bei.

$$\tau_D = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma} \quad [5.16]$$

Der spezifische Widerstand von hier untersuchtem Silizium liegt im Bereich von 0,1-1000  $\Omega\text{cm}$ . Damit liegt die dielektrische Relaxationszeit im Bereich von ns. Folglich trägt einzig die Änderung der Minoritätsladungsträgerdichte zur Änderung der Leitfähigkeit bei.

## 5.6 Defektwechselwirkung

Um die Besetzungsverhältnisse in vorhandenen Traps zu verändern, ist es notwendig, dass die Intensität des eingestrahlten Lichtes ( $\Phi_0$ ) ausreichend groß ist. Dann erfolgt der Ladungsträgereinfang schneller als die Ladungsträgeremission. Es ist wichtig, ausreichend lange Anregungspulse zu verwenden, um einen stationären Zustand zu erreichen ( $t \approx (c_n + c_p)^{-1}$ ). Nach Einstellung eines stationären Zustandes kann das Anregungslicht abgeschaltet werden. Die Anzahl der Ladungsträger in den Bändern nimmt abhängig von der Lebensdauer ab. Gleichzeitig kommt es zu einem meist langsameren Prozess der thermischen Emission aus vorher gefüllten Traps oder tiefen Störstellen. Die thermische Emission kann über die Emissionsrate ( $e_n = \tau^{-1}$ ) beschrieben werden:

$$e_n = \sigma_n v_{th} N_c e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad [5.17]$$

Damit ist evident, dass die Anzahl emittierter Ladungsträger ( $n$ ) in den Bändern proportional der Lebensdauer, Emissionsrate und Konzentration der gefüllten Haftstellen ( $n_t$ ) sein muss.

$$n = \tau n_t e_n \quad [5.18]$$

## 5.7 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Häufig wird [5.17] umgeformt unter Verwendung einer Materialkonstante ( $\gamma$ ):

$$\gamma = \frac{N_c v_{th}}{T^2} \quad [5.19]$$

$$e_n = \tau^{-1} = \gamma \sigma_n T^2 e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad [5.20]$$

Umformung von Gleichung [5.20] führt zu:

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(\gamma \sigma) - \frac{E_A}{k} * \frac{1}{T} \quad [5.21]$$

Formel [5.21] wird im so genannten Arrhenius-Plot aufgetragen. Durch lineare Regression kann die Aktivierungsenergie wie auch der Einfangquerschnitt des Defektniveaus errechnet werden. Dabei setzt sich die Aktivierungsenergie aus dem Abstand vom Leitungsband und der Aktivierungsenergie des Einfangs zusammen. Letztere Größe ist je nach Untersuchungsmethode unterschiedlich<sup>19,20,21</sup>.

## 6 Charakterisierungsmethoden von Halbleitern

Für Materialuntersuchungen stehen neben mechanischen, chemische und physikalische Methoden zur Verfügung. Mechanische Eigenschaften spielen für die Funktionsweise von Halbleiterbauelementen selten eine Rolle. Chemische Methoden sind für die Untersuchung von hochreinen Halbleitern häufig zu unempfindlich. Die physikalischen Methoden können wiederum in optische und elektrische unterteilt werden. Optische Charakterisierungsmethoden sind weit entwickelt, erlauben aber oft keinen hinreichend direkten Rückschluss auf die eigentliche Funktionsweise von elektronischen Bauelementen. Dafür stehen elektrische Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. Die dabei zu untersuchenden Größen sind die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ( $\tau$ ), die Beweglichkeit ( $\mu$ ) und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger ( $L$ ). Diese Größen werden durch Kristalldefekte und Störstellen beeinflusst. Einige, wie z.B. Versetzungen, Stapelfehler und Grenzflächen, sind mit optischen Methoden zugänglich. Andere wie Vakanzen, Interstitials und Substitutionsatome sowie Störstellen, z.B. Donatoren, Akzeptoren, Rekombinationszentren oder Traps, sind häufig nur über ihre elektrischen Eigenschaften und damit ihre Wirkungsweise im Einkristall nachweisbar. Derartige Inhomogenitäten können u.a. durch ihre Lage im energetischen Band eines Halbleiters mit einer Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) oder ihrem LadungsträgerEinfangquerschnitt ( $\sigma$ ) genauer beschrieben werden.

Für die Messung dieser Größen stehen verschiedene etablierte Verfahren zur Verfügung. Eine Auswahl der am weitesten entwickelten Verfahren mit Vergleichbarkeit der gemessenen Größen zu MDP und MD-PICTS wird nachfolgend vorgestellt.

### 6.1 Elektrische Charakterisierung

#### 6.1.1 Microwave-Photoconductive decay ( $\mu$ -PCD )

$\mu$ -PCD ist die am weitesten verbreitete Methode zur kontaktlosen Messung der Minoritätsträgerlebensdauer in Silizium. Das Verfahren basiert auf der mikrowellendetektierten Auswertung der Photoleitungstransiente nach intrinsischer Laseranregung. Das Verfahren ist topographisch mit einer Ortsauflösung von etwa 1 mm Laserspotdurchmesser, bei einer Photopulsbreite von 200 ns und einer maximalen

Laserintensität von 16 W. Das Detektionssystem basiert auf der leitfähigkeitsabhängigen Mikrowellenreflexion von zu untersuchenden Siliziumproben. Bedingt durch die, im Verhältnis zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Detektionssystem, um Größenordnungen niedrigeren Nachweisempfindlichkeit bei  $\mu$ -PCD, ist eine hohe Photonenzahl und damit vergleichsweise hohe Laseranregungsintensität notwendig, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten<sup>22</sup>.

Aufgrund der kurzen Photopulse und hohen Photoleitungsamplituden sind Effekte in den Transienten, die durch vorhandene Störstellen hervorgerufen werden, nicht auswertbar und verschwinden im Untergrundrauschen<sup>23</sup>. Aussagen über die Beweglichkeit und Diffusionslänge sind über  $\mu$ -PCD Messungen nicht möglich. Die Methode ist nur begrenzt einsetzbar bei Materialien mit geringem spez. Widerstand  $< 1 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Aufgrund des vergleichsweise unempfindlichen Detektionssystems können nur einige wenige speziell präparierte epitaktische Schichten untersucht werden. Die mit  $\mu$ -PCD erreichten Injektionsraten liegen aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit des Detektionssystems etwa vier Größenordnungen über denen mit MDP erreichbaren Werten.

### 6.1.2 Surface Photovoltage ( SPV )

SPV ist eine Methode zur kontaktlosen kapazitiven Messung der Diffusionslänge und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Die Bulk- Lebensdauer kann ohne Oberflächenpassivierung errechnet werden. Das Messprinzip beruht auf der modulierten Erzeugung einer Ladungszone durch die Einstrahlung von Laserlicht unterschiedlicher Wellenlänge. Das periodische Abklingen des Oberflächenpotentials kann kapazitiv gemessen werden. Nachteilig ist die häufig nicht einfach zu erfüllende Notwendigkeit der Erzeugung einer Potentialbarriere. Die Amplitude des Messsignals hängt u.a. von der Größe des Kapazitätsmesskopfes ab. Dies verhindert feinaufgelöste SPV Topogramme, wie sie mit MDP möglich sind. Das Vorzeichen des Signals erlaubt einen direkten Rückschluss auf den Leitungstyp. Das maximale SPV Signal ist abhängig von der Bandverbiegung und wächst mit steigender Wellenlänge des Anregungslichtes. Je größer die Eindringtiefe ist, desto weniger Ladungsträger erreichen die Oberfläche. Die Extrapolation der Auftragung des maximalen SPV Signals über der Lichteindringtiefe ergibt die Diffusionslänge. Daraus wird über die Einsteinbeziehung (bei einer häufig nicht gerechtfertigten Annahme der Konstanz) der Beweglichkeit, welche direkt in die Diffusionslänge eingeht, die Lebensdauer berechnet<sup>24</sup>. Die mit SPV minimal erreichbaren Injektionsraten ( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) liegen zwei Größenordnungen

über den mit MDP möglichen Raten ( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). SPV unterscheidet nicht zwischen getrappten und freien Elektronen, dies führt insbesondere bei kleinen Injektionsraten zu falschen Aussagen über die Diffusionslänge und die daraus berechnete Lebensdauer. Die Unterscheidung zwischen getrappten und freien Ladungsträgern ist hingegen mit MDP möglich.

### **6.1.3 Light Beam Induced Current (LBIC)**

LBIC ist eine im Solarsektor etablierte Methode zur Messung der Diffusionslänge in fertig prozessierten Zellen. Die Methode beruht auf der Messung des Stroms, der durch geeignete Anregung in einer fertigen Solarzelle erzeugt wird. Vorteil ist der einfache Aufbau und die hohe Ortsauflösung. Nachteil ist die Notwendigkeit von Kontakten auf der Probe<sup>25</sup>, weshalb nur fertig prozessierte Solarzellen untersucht werden können. Aussagen über die Lebensdauer, Beweglichkeit oder Defektspezifika sind LBIC Messungen nicht zugänglich.

## **6.2 Störstellendiagnostik**

### **6.2.1 Deep level Transient Spectroscopy (DLTS)**

DLTS ist die Standardmethode zur elektrischen Defektcharakterisierung tiefer Störstellen in Halbleitern<sup>26</sup>. Die physikalische Grundlage ist die Umladung tiefer Störstellen durch schnelle Spannungspulse innerhalb einer Raumladungszone. Die Raumladungszone wird durch die Aufbringung von Schottkykontakten erzeugt. Damit ist das Verfahren zerstörend und nicht ortsauflösend. Die Messungen erlauben Aussagen über Defektniveaus, wie deren Konzentration, Aktivierungsenergie und Einfangquerschnitt. Einschränkungen in der Detektion von Störstellen und Traps sind durch die Notwendigkeit der Umladung der Defekte in Abhängigkeit von der Position des Fermilevels gegeben. Nachteile sind die notwendige flache Codotierung sowie der Einfluss, der zur Anwendung kommenden elektrischen Felder auf die Aktivierungsenergien der Defektniveaus. Die Kapazitätstransienten werden z.B. mittels Zweitortechnik ausgewertet<sup>27,14</sup>. Neben der Ortsauflösung und zerstörungsfreien Messung durch MD-PICTS sind damit eine Reihe mit DLTS nicht messbarer Defekte zugänglich. Beide Methoden können als sich ergänzende Komplementäre eingesetzt werden.

### 6.2.2 Konventionelle PICTS

Konventionelle PICTS ist an Verbindungshalbleitern eine weit verbreitete Methode, welche erstmals 1978 vorgestellt wurde. Es können Aussagen über Defektniveaus, deren Einfangquerschnitt, Konzentration und Aktivierungsenergie gewonnen werden. Die physikalischen Grundlagen entsprechen denen der MD-PICTS, siehe Kapitel 5. Die Detektion der Leitfähigkeitsänderung, welche durch die thermische Emission von Ladungsträgern verursacht wurde, erfolgt über ohmsche Kontakte unter Anlegung einer äußeren Spannung. Damit ist die konventionelle PICTS weder ortsauflösend noch zerstörungsfrei. Im Bereich der semiisolierenden III-V Halbleiter ist die konventionelle PICTS eine weit verbreitete Methode zur elektrischen Defektanalytik<sup>1,28</sup>. Aufgrund der vergleichsweise hohen Leitfähigkeit von Silizium und daraus resultierender Nachweisempfindlichkeitsprobleme ist die konventionelle PICTS für die standardmäßige Defektanalytik in Silizium nicht geeignet<sup>29</sup>. Diese Nachteile konnten mit der Entwicklung der MD-PICTS beseitigt werden und eröffnen ein weites Anwendungsfeld.



## 7 Messverfahren

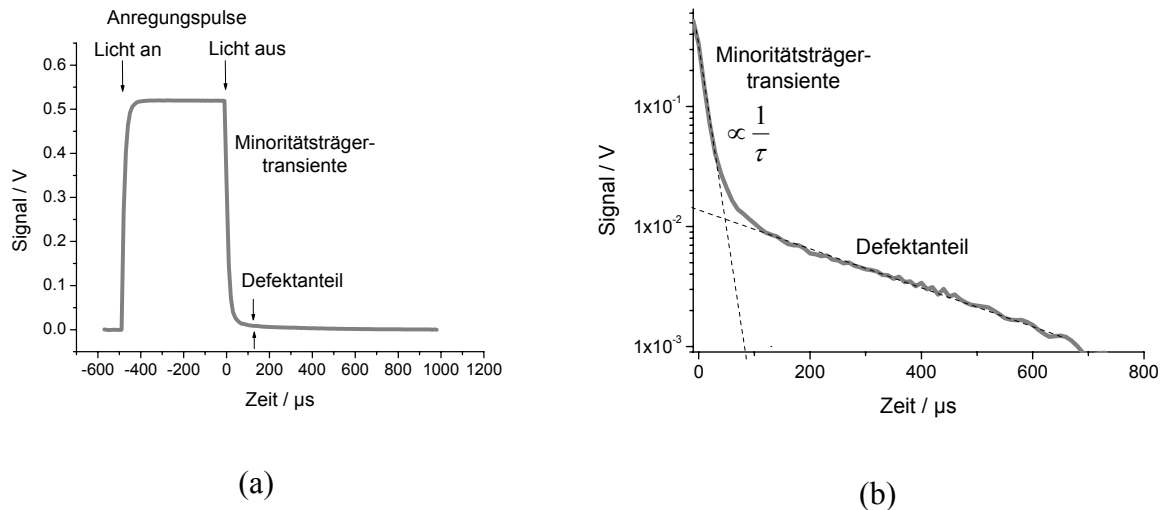
Aufbauend auf den im ersten Kapitel erläuterten physikalischen Grundlagen werden im Folgenden die einzelnen Experimentierstrategien und Besonderheiten näher erläutert und gegen bestehende Methoden abgegrenzt.

### 7.1 Transienten

Ein nicht degenerierter Halbleiter zeigt bei konstanter Beleuchtung einen Anstieg der Photoleitung bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes zwischen Rekombinations- und Generationsrate<sup>30,31</sup>. Unter der Annahme eines Defektes (Trap, Donator, Akzeptor) im Halbleiter wird bei Beleuchtung der Anstieg von einem zweiten Prozess aufgrund des Füllens des Defektes mit Ladungsträgern überlagert. Nach dem Abschalten des Lichtes kommt es zum exponentiellen Abfall der Minoritätsladungsträgerdichte (Bild 3a). Während des Abklingens der Überschußladungsträgerkonzentration kommt es zur Reemission von zuvor getrappten Minoritätsladungsträgern ins Band. Dies trägt zum Photoleitungssignal bei und ein mehrstufiger Abfallprozess wird detektiert. Dieser besteht in der Regel aus einem schnellen exponentiellen Abfall der Überschussladungsträger und einem langsameren Prozess, welcher die Rekombination der aus Traps emittierten Elektronen beschreibt (Bild 3b). Dieser zweite Transiententeil kann als Defektanteil oder Defektfuß der Transiente separat ausgewertet werden und erlaubt Rückschlüsse auf die Defekt- Parameter. Die Reemission aus den Traps ist abhängig von der Aktivierungsenergie und der Temperatur (Formel 3.17). Unter der Annahme der Vernachlässigung von Retrapping kann für die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband  $n(t)$  mit Formel 3.5 und 3.18 hergeleitet werden<sup>11,13</sup>:

$$n(t) = \tau e_n n_t(0) * e^{-e_n t} \quad [7.1]$$

$\tau$  ist dabei die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in den Bändern und  $e_n$  die Emissionsrate.



**Bild 3:** Photoleitungssignal eines rechteckigen Pulses, p- dotierter Silizium Wafer (a). Der Transiententeil, welcher durch die Rekombination freier Ladungsträger verursacht wird, ist klar von der Reemission aus Defektzuständen in der logarithmischen Darstellung zu unterscheiden (b)

Bei mehreren Traps mit unterschiedlichen Emissionszeitkonstanten kann die Transiente als multiexponentieller Abfall beschrieben und ausgewertet werden. Entscheidend für die Auflösung des Defektanteils sind ausreichend niedrige Injektionsraten. Jedoch können Messsignale dann nur noch durch ein hochempfindliches Detektionssystem aufgenommen werden. Um geringste Defektkonzentrationen nachzuweisen, werden kleinste Beleuchtungsintensitäten benötigt. Bei höheren Injektionsraten wird die Photoleitung steigen und der durch die Defektkonzentration bedingte konstante Defektanteil verschwindet im Signal- Untergrund. Bei herkömmlichen Detektionssystemen kann aufgrund der geringeren Nachweisempfindlichkeit auf vergleichsweise hohe Injektionsraten nicht verzichtet werden. Für die Defektanalytik in hochreinem Silizium sind Anregungsleistungen bis hinunter zu wenigen Mikrowatt notwendig, um zu gewährleisten, dass der Defektanteil der Transiente noch ausreichend groß im Vergleich zum Photoleitungsanteil der freien Ladungsträger ist.

## 7.2 Microwave Detected Photoconductivity ( MDP )

MDP ist eine ortsabhängige Transientenaufnahme, die simultan topographische Informationen über die Minoritätsträgerlebensdauer ( $\tau$ ), die Beweglichkeit ( $\mu$ ), die Diffusionslänge ( $L$ ) und den Defektanteil liefert. Die Diffusionslänge und Beweglichkeit sind nur nach Bestimmung

einer Apparatekonstante als absolute Größen zugänglich. Im Allgemeinen werden Verhältniswerte gemessen.

Aus 5.3, 5.4, 5.15 und der Einsteinbeziehung:

$$L^2 = \frac{kT\mu\tau}{e} \quad [7.2]$$

ergibt sich:

$$\Delta\sigma \propto L^2 \propto \mu^* \tau \quad [7.3]$$

Aus der genauen Bestimmung der Minoritätsträgerlebensdauer ist es möglich, orts aufgelöste Aussagen über die Beweglichkeit zu erhalten. In MDP wird dabei die Leitfähigkeitsbeweglichkeit (conductivity mobility) bestimmt. Vorteil ist der direkte Zugang zur Beweglichkeit über die Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration ohne zusätzliche Kalibrierfaktoren. In der Literatur weit verbreitete Messmethoden für Beweglichkeiten, wie die Hallbeweglichkeit oder Driftbeweglichkeit, sind weder orts aufgelöst noch zerstörungsfrei. Die Ursachen der Beweglichkeitsunterschiede sind Inhomogenitäten in der Verteilung spezifischer Defekt- und Trapzustände über den Wafer. Schwankungen in der Beweglichkeit wirken sich letztendlich auf die Performance von Bauteilen aus.

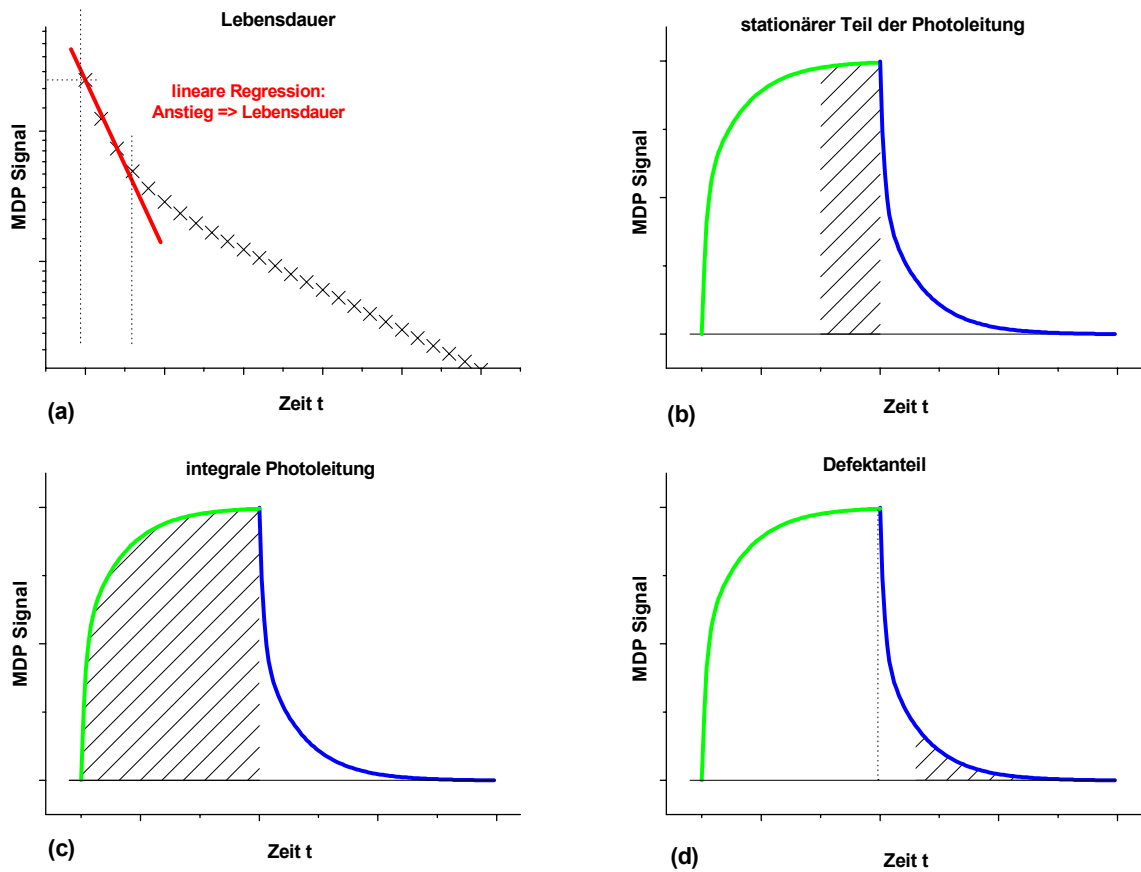
Zur Extraktion der unterschiedlichen physikalischen Größen aus den Transienten sind eine Reihe von Auswertevarianten möglich (Bild 4). Einige der am häufigsten verwendeten werden im Folgenden kurz erläutert.

Die Dunkelleitfähigkeit wird bei jeder Transiente vor dem Anschalten des Lichtes gemessen und dient als Referenzpunkt. Dies ist in den Transienten der Gleichgewichtsbereich vor dem Zuschalten der Anregungslichtquelle.

Der in Bild 4a dargestellte erste Abfall der Transiente ist umgekehrt proportional zur Minoritätsträgerlebensdauer. Die Auswertung ist mit elektrischen Methoden nur in indirekten Halbleitern möglich. In direkten Halbleitern ist die Lebensdauer in der Regel um Größenordnungen kleiner als die Apparaturzeitkonstante (etwa 1 µs).

Die Photoleitung im Gleichgewicht wird, wie in Bild 4b dargestellt, aus dem Integral unter dem stationären Teil des Photopulses errechnet. Dieser Wert ist proportional zum Quadrat der Diffusionslänge bzw. der Leitfähigkeitsänderung. Der Unterschied zur integralen Photoleitung besteht darin, dass in 4c noch Informationen über das Füllverhalten der Defekte oder Traps im Signal enthalten sind und dies nicht notwendigerweise als homogen betrachtet

werden kann. Vorteil ist in dieser Auswertung die höhere Empfindlichkeit im Vergleich zu 4b.



**Bild 4:** Auswahl von MDP Auswertevarianten zur Bestimmung unterschiedlicher physikalischer Größen

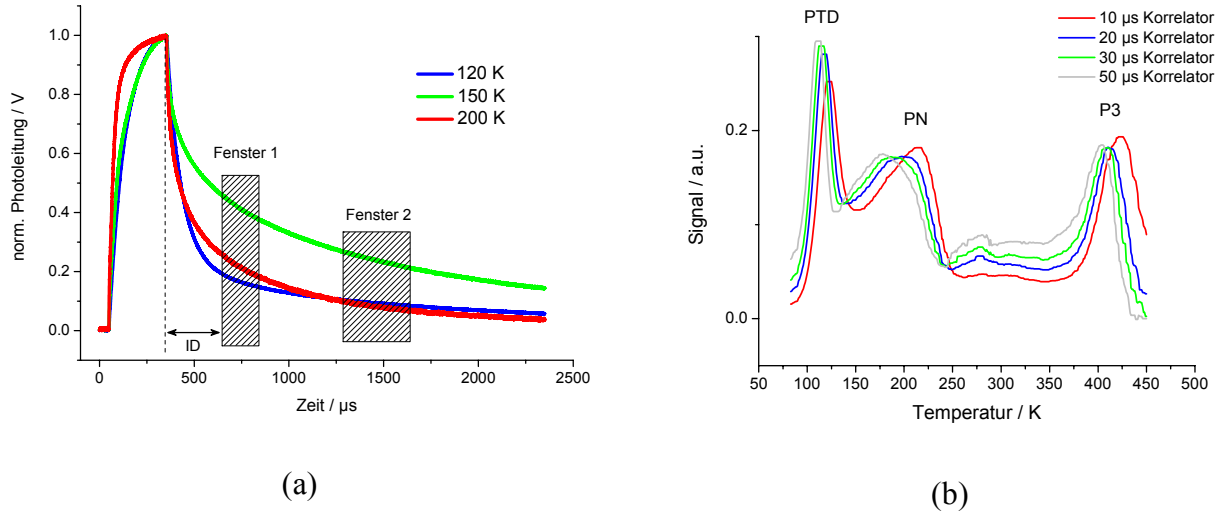
Das Integral über Teile der Defekttransiente (4d) liefert Informationen über spezifische Defekte mit unterschiedlichen Emissionszeitkonstanten und erlaubt Rückschlüsse auf Ihre elektrische Wirksamkeit. Wie viele unterschiedliche Defekttransiententeile ausgewertet werden, hängt von der jeweiligen Probe ab. Indiz ist in einer einfach logarithmischen Darstellung die Anzahl von unabhängigen Geraden, die jeweils einem Defekt entsprechen.

### 7.3 Microwave Detected – Photo Induced Current Transient Spectroscopy ( MD – PICTS )

Die temperaturabhängige Messung von Transienten mit einer geeigneten Auswertung erlaubt die Extraktion von Defektinformationen wie Einfangquerschnitt, Aktivierungsenergie und Defektkonzentration. Derartige Experimente werden in verschiedensten Modifikationen seit fast drei Jahrzehnten weltweit angewandt. Bekannteste Vertreter sind deep level transient spectroscopy (DLTS) und konventionelle photo induced current transient spectroscopy (PICTS)<sup>32,33</sup>. Beide Methoden benötigen Kontakte und sind somit nicht ortsauflösend. Die konventionelle PICTS wurde aufgrund von Empfindlichkeitsproblemen hauptsächlich an semiisolierenden III-V Halbleitern durchgeführt und konnte nicht für Defektanalytik an Silizium eingesetzt werden. Dies ist erstmals mit der Entwicklung von MD-PICTS im Rahmen dieser Arbeit möglich. Vorteile bieten sich dabei in der orts aufgelösten und zerstörungsfreien Messung. Im Gegensatz zu DLTS werden bei MD-PICTS Defekte über eines der Bänder besetzt. Somit gibt es keine Einschränkung in Bezug auf die Lage des Defektes zum Fermi-niveau. Es sind Defekte nachweisbar, die bisher mittels DLTS nicht zugänglich waren.

Die Auswertung von MD-PICTS Experimenten ist sehr stark an den bekannten Auswertetechniken aus DLTS und konventionellen PICTS Experimenten angelehnt. Dabei kommt bisher hauptsächlich die Zwei-Tor-Auswertetechnik zum Einsatz<sup>1,16</sup>.

Nach der temperaturabhängigen Aufnahme von Transienten werden so genannte Zeitfenster definiert (Abb. 5a). Die Differenz des Flächenintegrals unter diesen Fenstern wird über der Temperatur aufgetragen (Abb. 5b). Man erhält je nach Anzahl der Defekte mehrere Peaks. Durch Variation der Fenster erhält man mehrere Spektren deren Peaklage temperaturverschoben ist. Daraus lassen sich nach Kapitel 5.6 und 5.7 Defektinformationen errechnen. Die Wahl der Fenster beruht auf SULA – DLTS Experimenten und wird über eine ID – Zeit (initial delay) festgelegt. Es kann gezeigt werden, dass es optimal ist, Fenster 1 von  $1.0 \cdot ID$  bis  $4.6 \cdot ID$  und Fenster 2 von  $5.2 \cdot ID$  bis  $8.8 \cdot ID$  zu wählen<sup>23,24</sup>.



**Bild 5:** Typische norm. Transienten bei unterschiedlichen Temperaturen (a), MD-PICTS Signal bei verschiedenen Korrelatoren (b)

Eine Auftragung nach Gleichung 5.21 in einem Arrheniusplot erlaubt die Berechnung der Aktivierungsenergie aus dem Anstieg und des Einfangquerschnittes aus dem Ordinaten Schnittpunkt der Arrheniusgeraden.

## 7.4 Intensitäts- und Längenvariation des Anregungslichtpulses

Bei der Charakterisierung von Halbleiterproben stehen eine Reihe freier Messparameter zur Verfügung. Sowohl die Anregungswellenlängen und die Intensität des eingestrahltten Lichtes als auch die Puls- und Transientenlänge können variiert werden.

Die Eindringtiefe von Licht ist das Reziproke vom Absorptionskoeffizienten ( $\alpha$ ) des untersuchten Materials. Als Eindringtiefe wird die Tiefe angegeben, in der die ursprüngliche Lichtintensität ( $I_0$ ) auf den e-ten Teil abgefallen ist.

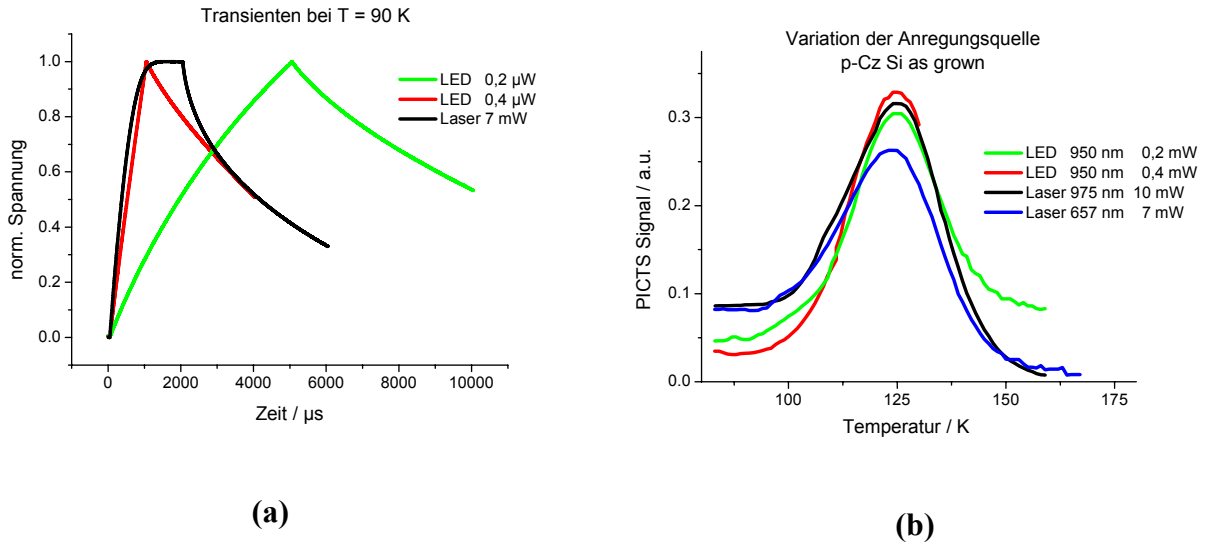
$$I(x) = I_0 * e^{-\frac{\alpha}{x}} \quad [7.4]$$

Für in dieser Arbeit häufig verwendete Wellenlängen von 657 und 950 nm beträgt der Absorptionskoeffizient ( $\alpha$ ) für Silizium  $3,7 \cdot 10^3$  bzw.  $1,9 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Dies resultiert in Lichteindringtiefen von etwa 3 bzw. 53 μm. Bei gleicher Anregungsintensität führt die Anregung mit einer höheren Wellenlänge zur Erzeugung von Ladungsträgern in einem größeren Volumen. Damit werden, wie auch bei der Defokussierung des Anregungslichtes, mehr Defekte besetzt. Durch die Variation der Eindringtiefe ist eine räumliche Variation der

bevorzugten Rekombinationsorte der erzeugten Ladungsträger möglich. Damit können selektiv Rekombinationsvorgänge untersucht werden, wie z.B. an buried layers und an Rückseiten von Epi - Schichten oder Grenzflächen. Damit ist es möglich, dreidimensionale Informationen über Rekombinationsvorgänge zu erhalten.

Die Tiefenvariation wie auch die Defokussierung des Laserspots führen zur Besetzung einer größeren Anzahl von Defekten bei konstanter Anregungsleistung. Dies wirkt sich auf den Defektanteil in den Transienten aus. Dadurch wird ein besseres Signal- Rausch- Verhältnis im MD-PICTS Spektrum erreicht.

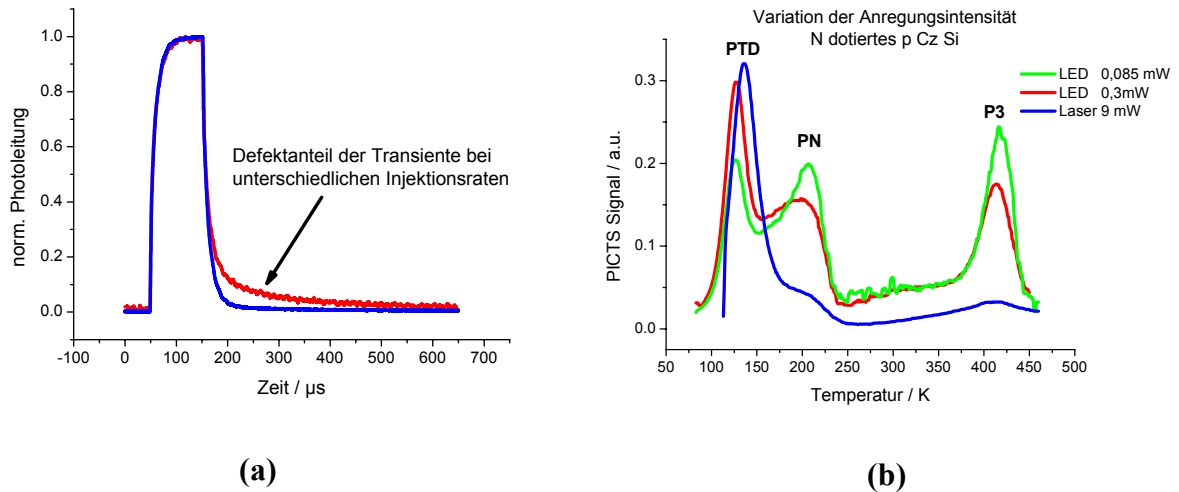
Voraussetzung für die Reemission aus Defekten ist deren Besetzungsgrad. Dieser ist physikalisch über den Einfangquerschnitt gegeben. Wenn der Photopuls einen konstanten Wert erreicht hat, sind sämtliche Vorgänge im stationären Zustand und vorhandene Defekte sind gefüllt. Dieser Zustand wird mit höherer Anregungsintensität zeitiger erreicht. Bild 6a zeigt den Einfluss der Variation der Anregungsintensität bei gleicher Wellenlänge auf das Einschwingverhalten des Photopulses. Dabei wurden eine 950 nm unfokussierte Licht ausstrahlende Diode (LED) verwendet sowie ein unfokussierter 975 nm Laser. Die Auswirkung der Pulsvariation, auf die aus der Messung gewonnenen Peaks, ist in 6b ersichtlich. Es kommt zu keiner Verschiebung der Peaklage, einzig zu einer Intensitätsvariation, was auf den unterschiedlichen Sättigungsgrad zurückgeführt werden kann. Daraus lässt sich ableiten, dass zur Messzeitoptimierung mit verkürzten Photopuls- und Transientenlängen gearbeitet werden kann, ohne Informationen über Aktivierungsenergie und Einfangquerschnitt zu verfälschen. Einzig ein Vergleich hinsichtlich der Defektkonzentration kann zwischen unterschiedlichen Anregungsquellen nicht ohne weiteres durchgeführt werden, da in unterschiedlichen Volumen und auf unterschiedlichen Flächen angeregt wird.



**Bild 6:** Eine Probe unter verschiedenen Anregungsbedingungen, Transienten (a), MD-PICTS Peak (b)

Kritisch ist die Wahl der optischen Leistung, um insbesondere Defekte mit geringer Konzentration oder Rekombinationszentren nachweisen zu können. In Bild 7 wurde ein MD-PICTS Spektrum mit drei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten aufgenommen. Bei der niedrigsten Injektionsrate haben PN und P3 ihre maximale Intensität, wohingegen PTD noch nicht ausreichend gefüllt werden konnte. Dies gelingt erst mit mittlerer Injektionsrate, wo PN und P3 schon an Intensität verlieren, da bei bereits mit Ladungsträgern voll gefüllten Defekten der Anteil des Defektsignals im Vergleich zur Gesamttransiente abnimmt. Die Messung bei höherer Injektionsrate veranschaulicht, dass bei zu großen Photoneneinstrahlungen PN und P3 nicht mehr ausgewertet werden können. PTD ist in ausreichender Konzentration vorhanden, um noch eine proportional höhere Defekttransiente liefern zu können.





**Bild 7:** Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität. Verhältnis des Defektanteils einer Transiente zum Gesamtsignal (a), unterschiedliche Sättigung von Defekten (b)

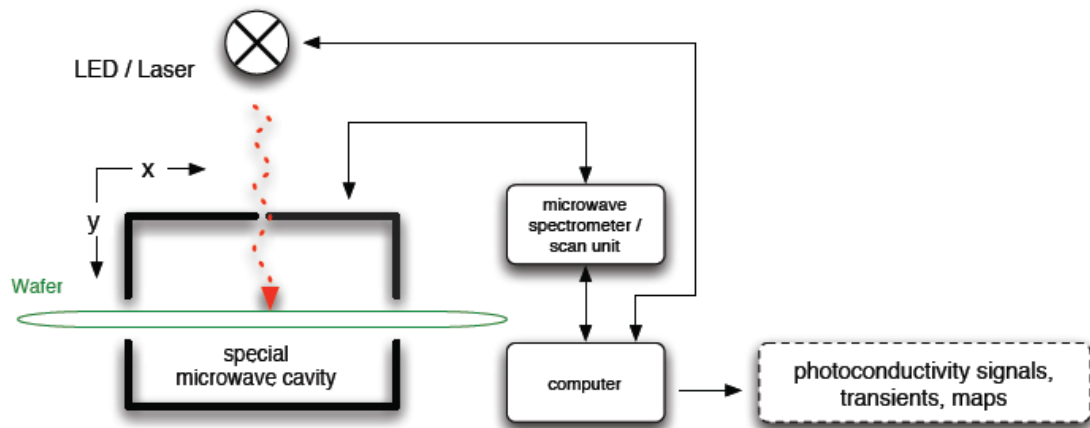
Schlussfolgernd ist es notwendig, um geringste Defektkonzentrationen detektieren zu können, zu kleinsten Injektionsraten zu gehen. Dafür bedarf es besonders empfindlicher Detektionssysteme, wie sie bisher nicht zur Verfügung standen.

## 8 Apparaturkonzept und Entwicklung

Eine Notwendigkeit für die Etablierung einer neuen Methode ist die Verfügbarkeit geeigneter apparativer Infrastruktur. Die umfassende Erstellung dieser Infrastruktur ist wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Die Entwicklungsarbeiten reichten von Apparaturkonzepten und deren Realisierung über Topographieapparatur- und Kryostatentwicklungen und -Bau unter Integration notwendiger Mikrowelleninfrastruktur bis zur Entwicklung von Mikrowellenspektrometern und vollständiger Neuentwicklung dafür benötigter Komponenten. Dazu gehören zwei funktionsfähige Typen von Gunncavities, mehr als ein Dutzend Messcavities für verschiedene Fragestellungen und damit verbundene Entwicklungen für den räumlich eingeschränkten Einsatz in Kryostaten bei tiefen oder auch hohen Temperaturen. Entwicklungsarbeiten im Bereich Software und Elektronikhardware gehen zu großen Teilen auf Dipl. Nat. T. Hahn zurück.

Diese Apparatsysteme waren und sind Grundvoraussetzung für die Untersuchung unterschiedlicher Halbleitermaterialien. Die Palette der untersuchten Materialien reicht dabei von Galliumarsenid, Indiumphosphid, Germanium, Siliziumcarbid, Kupfer-Gallium-Diselenid bis hin zu elektronischem und multikristallinem Silizium sowie epitaktischen Schichten.

Bild 8 zeigt den konzeptionellen Aufbau eines Messplatzes. Gemessen wird die Leitfähigkeitsänderung einer Halbleiterprobe über die Impedanzänderung eines Hohlraumresonators mit einer Resonanzfrequenz zwischen 9 und 10 GHz. Die Größe der Probe kann prinzipiell beliebig sein. Als Lichtquelle ist eine monochromatische intrinsische Anregung durch einen Laser oder eine LED geeignet. Unter günstigen Bedingungen kann auch mit extrinsischem Licht aus Defekten heraus eine Leitfähigkeitsänderung gemessen werden.



**Bild 8:** MDP / MD-PICTS Messsystem

Für MDP Topographie wird die Cavity in der x-y Ebene bewegt. Für MD-PICTS Messungen muss der Resonator mit der Probe abgekühlt werden, was eine gewisse experimentelle Herausforderung darstellt. Für die Signalaufnahme und Messsteuerung werden ein Mikrowellenspektrometer und ein Steuercomputer benötigt.

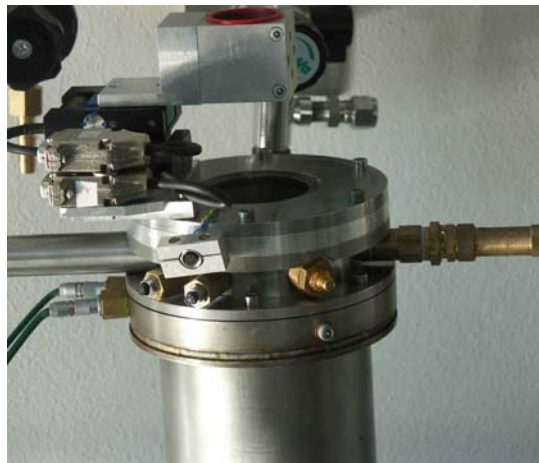
## 8.1 Erste MDP und MD-PICTS Messplätze

Ausgangspunkt der Entwicklung war ein Standard Elektronenspin Resonanz (ESR) Spektrometer mit X – Band Hohlraumresonator und ein Tellerkryostat. Damit wurden die ersten Versuche zur Erprobung der kontaktlosen, zerstörungsfreien Messmöglichkeiten von Photoleitungstransienten an Galliumarsenid durchgeführt<sup>19</sup>.

Die verschiedenen Anforderungen für die immer weiter expandierenden Möglichkeiten von MDP und MD-PICTS Untersuchungen machten zuerst die Entwicklung von spezialisierten Messsystemen für MD – PICTS Messungen an Galliumarsenid notwendig. Diese Anlagen wurden später angepasst und bildeten den Ausgangspunkt für die Untersuchungen an Silizium und anderen Halbleitern.

Zunächst wurden zwei MD-PICTS Systeme entwickelt. Einerseits ein Tieftemperaturmessplatz für Messungen im Bereich von 30 bis 360 K, andererseits ein Hochtemperaturmessplatz für Messungen von Raumtemperatur bis 600 K. Der Tieftemperaturmessplatz besteht aus einem für He- Kühlung konzipierten Kryostaten mit Rücklaufvorkühlung. Die Messkammer ist vollständig vom Kühlkreislauf getrennt, um Helium- Verluste aus Kostengründen zu vermeiden und einen Kühlgasstrom in der Messcavity zu verhindern. In der Praxis hat sich gezeigt, dass für die meisten Fragestellungen

zur Defektuntersuchung ein Abkühlen auf flüssige Stickstofftemperatur ausreichend ist. Die Konstruktion ist noch stark an eine Entwicklung für einen Elektronenspin Resonanz und Doppelresonanz Kryostat- und Cavitysystem angelehnt und nutzt dasselbe Kühlprinzip, wie in der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit beschrieben<sup>34</sup>. Verwendet wird eine horizontal angebrachte  $TE_{012}$  Cavity mit Mikrowelleneinkopplung über einen Seitendeckel. Dabei wurde aus Platzgründen eine Antenneneinkopplung mit horizontaler Plättchenverschiebung in Bezug zur Iris realisiert. Für eine kritische Kopplung ist neben der Bewegung eines geeigneten Plättchens auch die exakte Positionierung und Form der Antenne ausschlaggebend. Hauptvorteil ist der geringe Platzbedarf einer derartigen Einkopplung. Nachteil ist die Notwendigkeit einer empfindlichen Vorabstimmung und auftretende Strahlungsverluste. Sowohl Cavity als auch Abstimmeinrichtungen werden mit der Probe abgekühlt. In dieser Messanordnung erfolgt die Anregung der Probe von der entgegengesetzten Seite des detektierenden Mikrowellenfeldes. Dies ist ohne Empfindlichkeitsverlust aufgrund des Skineffektes (siehe Kapitel 8.5) nur bei hochohmigen Proben wie Galliumarsenid möglich und ist einer der Ansatzpunkte für Apparaturweiterentwicklungen im Verlauf dieser Arbeit. Zusätzlich zur MD-PICTS Option ist diese Apparatur mit zwei Mikromotoren ausgestattet. Dies erlaubt Topogrammaufnahmen bis 5 x 5 mm Größe bei einer maximalen optischen Auflösung von 1  $\mu\text{m}$  bei wählbarer Temperatur.



**Bild 9:** Erster Prototyp MD-PICTS Messplatz und Tieftemperaturtopographie für Galliumarsenid, spätere Ausbaustufen wurden auch für Silizium optimiert.

Ein entwickelter Hochtemperaturmessplatz ist von Raumtemperatur bis 500 K einsetzbar. Messungen bei höheren Temperaturen sind, bei den bisher untersuchten Halbleitern, aufgrund von Diffusionsprozessen und Eigenleitung nicht wünschenswert bzw. notwendig gewesen. Die Einkopplung erfolgt wie bei dem zuvor beschriebenen Tieftemperaturmessplatz.

Besonderheiten sind die Messmöglichkeiten unter Schutzgas bzw. zur Partialdruckerhöhung der ausdampfenden Komponenten bei Galliumarsenid und Indiumphosphid. Zum Schutz und zur schnelleren Abkühlung wurde ein wassergekühltes Wärmeschild installiert.

Für die Topographie wird derselbe Cavitytyp auf einem x – y Tisch verwendet, mit einer konventionellen Iriskopplung am Cavitymantel und Übergang auf Hohlleitersystem für die Mikrowellenleitung. Derartige Anordnungen sind aus der ESR Mikrowellentechnik bekannt.<sup>35</sup> Kritisch ist einzig eine geeignete Ankopplung der Probe an den Hohlraumresonator zu gewährleisten. In dieser Ausbaustufe können aufgrund der Tischgeometrie maximal 6“ Wafer topographiert werden.

Die Signalaufnahme erfolgt in dieser Phase der Methodenentwicklung über ein stark modifiziertes Bruker Spektrometer für ESR Messungen.

## 8.2 MD-PICTS Messplatz

Die eben beschriebenen Apparaturen ermöglichen MD-PICTS Messungen für eine Vielzahl von Halbleitermaterialien. Sie besitzen aber auch eine Reihe von Nachteilen. Beispielsweise sind, mit derartigen Anordnungen, keine niederohmigen Materialien aufgrund des Empfindlichkeitsverlusts durch den Skineffekt auf der Materialrückseite messbar. Im praktischen Fall ist das oben verwendete Kühlsystem auf Helium - Kühlung optimiert und zu unflexibel. Es wäre vorteilhaft, mit einer Apparatur über den gesamten Temperaturbereich messen zu können. Dafür wurde ein neuer MD-PICTS Messplatz entwickelt. Dieser verwendet eine TE<sub>012</sub> Cavity mit Deckelaukopplung und Iris auf der Cavitydeckelseite bei Raumtemperatur, was Vorteile in Bezug auf die Mikrowellenverluste, die Betriebssicherheit und Abstimmgenauigkeit bringt. Die Messvarianten zeichnen sich durch die flexible Wahlmöglichkeit der Anregung in Bezug zur Probe und dem Mikrowellenfeld aus. Der Messbereich reicht von  $20\text{ K} < T < 600\text{ K}$ . Gekühlt wird die Probe über ein geschlossenes Kühlsystem und eine Art modifizierten Fingerkryostaten. Es besteht wiederum die Möglichkeit der Aufnahme von spezifischen Defektopogrammen bei Temperaturen innerhalb des Betriebsintervalls. Zur Probenanregung steht eine flexibel einsetzbare Haltevorrichtung für eine breite Palette von Lichtquellen wie Laser und LEDs zur Verfügung.

### 8.3 MDP Scanapparatur

Die zuerst entwickelte Scanapparatur stößt bezüglich der zu untersuchenden Wafergrößen an ihre Grenzen. Für Silizium Topographie wurde ein für 12“ Wafer geeignetes System entwickelt (Bild 10). Zum Einsatz kommt eine x-y-z Portaleinheit der Firma Isel mit Umhausung, um die notwendige Reinheit zu erreichen. Zur Optimierung der gleichmäßigen Bewegungsabläufe werden Schrittmotoren mit geringer Spuleneigenmasse und einer eigens entwickelten Mikroschrittansteuerung eingesetzt. Für die Messungen wird eine  $TE_{012}$  Cavity verwendet. Die Apparatur verfügt über die Möglichkeit, Defektopogramme bei über Raumtemperatur aufzunehmen. Wesentlicher Bestandteil ist ein neu entwickeltes Mikrowellenspektrometer.



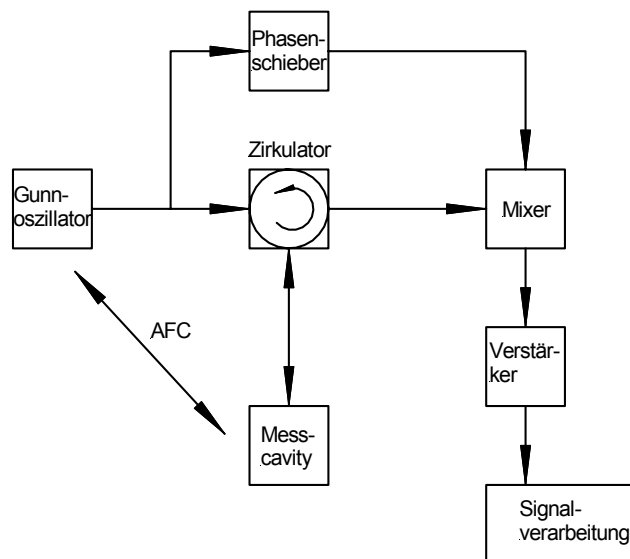
**Bild 10:** MDP Messplatz für bis zu 12“ Wafer mit Mikrowellenspektrometer

### 8.4 Mikrowellenspektrometer

Die Entwicklung eines Mikrowellenspektrometers stand von Beginn der Arbeiten im Vordergrund, um einerseits die wissenschaftlichen Messmöglichkeiten und die Empfindlichkeit der Methode unter Ausnutzung neuer am Markt befindlicher Bauteile zu verbessern, andererseits aber auch um Größen- und Kostenvorteile zu realisieren (Bild 11). Dafür war es notwendig, bestimmte Komponenten aufgrund besonderer Anforderungen neu zu entwickeln. Dies betrifft insbesondere Komponenten zur Erzeugung von Mikrowellen im gewünschten Frequenzbereich. Dafür wurden im Wesentlichen zwei rauscharme frequenzstabilisierte Typen von Gunnoszillatoren mit elektronischer und mechanischer

Frequenzfeinabstimmung entwickelt. Zentrale Bestandteile der Oszillatoren sind Gunndioden zur Mikrowellenerzeugung unter Nutzung des Gunneffektes. Dieser beruht auf dem negativen differentiellen Widerstand von Halbleitern bei hohen elektrischen Feldern. Zum Einsatz kommt vorzugsweise GaAs<sup>38</sup>. Die hier verwendete Mikrowellenfrequenz liegt im X- Band (9-10 GHz) mit Leistungen bis 200 mW und einer Frequenzvariation bis zu 1 GHz. Das Grundprinzip der Spektrometeranordnung wurde aus konventionellen ESR Spektrometern übernommen und besteht aus phasenvariierbaren Referenz- und Messarm mit Zirkulator und Mixer für die Detektion. Diese Grundanordnung wird je nach Messerfordernissen angepasst. Ein Zirkulator ist ein HF-Bauteil mit mehr als zwei Anschlüssen. Signale werden zum jeweils nächsten Anschluss weitergeleitet. An offenen Anschlüssen wird das Signal unverändert weitergeleitet, an kurzgeschlossenen wird das Vorzeichen der Signalspannung umgekehrt und an impedanzrichtig abgeschlossenen Anschlüssen wird das Signal ausgelöscht<sup>36</sup>. Mixer können als Detektoren eingesetzt werden<sup>37</sup>.

Dem Mixer ist ein Verstärker nachgeschaltet. Weiterhin wird eine schnelle automatische Frequenznachregelung (AFC) zur Frequenznachführung zwischen Mess- und Gunncavity benötigt und eine geeignete Hardware zur Steuerung der Experimente.



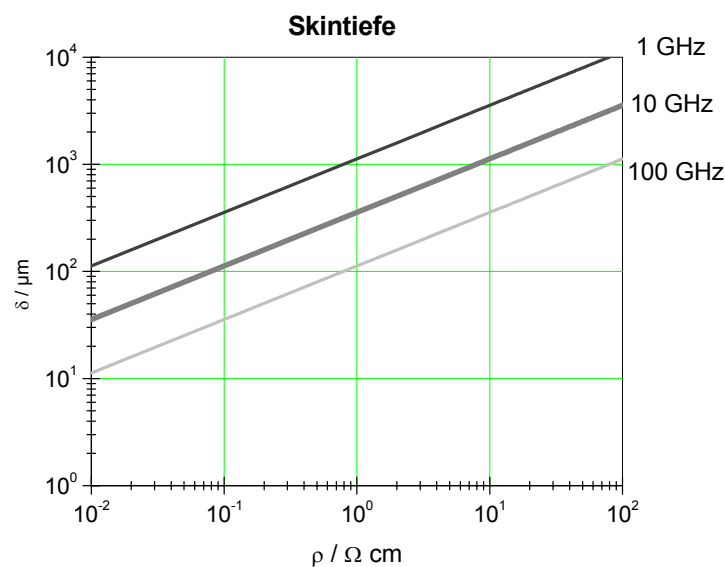
**Bild 11:** Schematischer Aufbau eines Mikrowellenspektrometers

## 8.5 Skintiefe

Die Detektionsempfindlichkeit der Messanordnung ist entscheidend abhängig von der Eindringtiefe und Stärke des Mikrowellenfeldes im zu untersuchenden Probenvolumen. Dabei ist bekannt, dass hochfrequente Wechselfelder einen Leiter nicht gleichmäßig durchdringen. Die Ströme sind Richtung Oberfläche verschoben. Die so genannte Skintiefe ( $\delta$ ) ist die Tiefe in einem Material, in der der Strom auf den e-ten Teil abgefallen ist<sup>35</sup>.

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{2\pi f \mu_0}} \quad [8.1]$$

Dabei ist  $f$  die Mikrowellenfrequenz,  $\mu_0$  die Induktionskonstante und  $\rho$  der spez. Widerstand des Materials. Veranschaulicht ist der Zusammenhang in Bild 12 in Abhängigkeit des Materialwiderstandes. Es ist ersichtlich, dass mit abnehmendem Widerstand die Detektionsempfindlichkeit abnimmt, da das Mikrowellenfeld eine geringere Eindringtiefe hat. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen. Darüber hinaus kann man bei gegebener Messfrequenz und Probenwiderstand, die für die Messungen optimale Probendicke oder epitaktische Schichtstärke abschätzen.



**Bild 12:** Mikrowelleneindringtiefe in Material mit unterschiedlichem spezifischen Widerstand

In der praktischen Anwendung ergeben sich daraus Konsequenzen für unterschiedliche Materialien. Im Experiment ist es einfacher, das Mikrowellendetektionsfeld und die



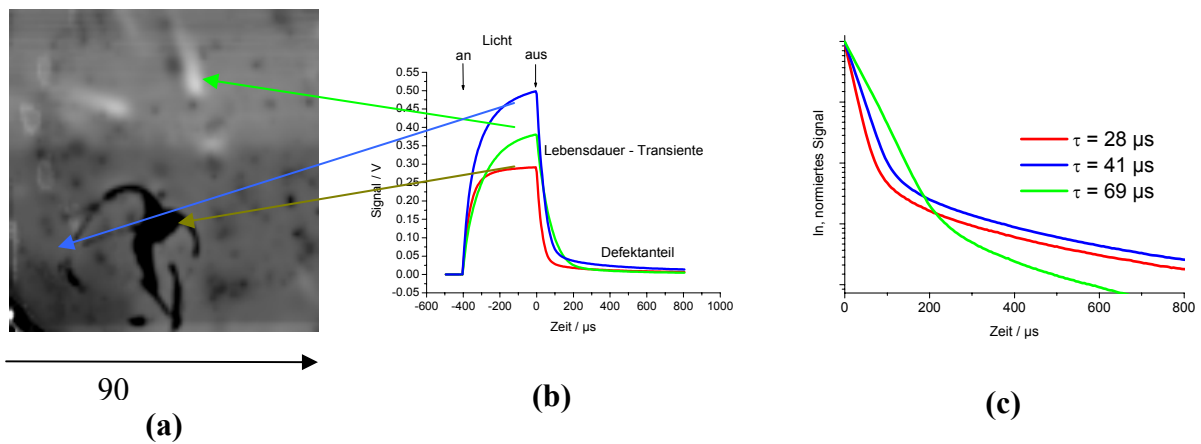
Lichtanregung von unterschiedlichen Seiten der Probe auftreten zu lassen. Dies ist aufgrund der hohen Skintiefe für Galliumarsenid praktikabel. Für Silizium mit einem spezifischen Widerstand unter  $10\ \Omega\text{cm}$  und Waferdicken über  $200\ \mu\text{m}$  ist die Mikrowellenfeldstärke an der Rückseite der Probe merklich verringert. Dies wirkt sich nachteilig auf die Nachweisempfindlichkeit aus. Das Apparaturdesign zur Behebung dieser Probleme stellt eine erhebliche Herausforderung dar, konnte aber, wie in Kapitel 8.2 beschrieben, gelöst werden.

## 9 Ausgewählte Messergebnisse an Silizium

Mit der Entwicklung neuer Methoden ist die Frage der Nutzungsmöglichkeiten zu beantworten. Es ist notwendig, bisher nicht messbare Defekte zuzuordnen sowie die Vorteile der Empfindlichkeit, Auflösung und Injektionsraten im direkten Vergleich mit etablierten Verfahren aufzuzeigen. Einige Möglichkeiten werden im folgenden Kapitel am Beispiel des Siliziums dargestellt. Aufgrund des großen Einsatzbereiches von MDP und MD-PICTS können nur einige richtungsweisende Beispiele diskutiert werden.

### 9.1 Elektrische Charakterisierung mittels MDP

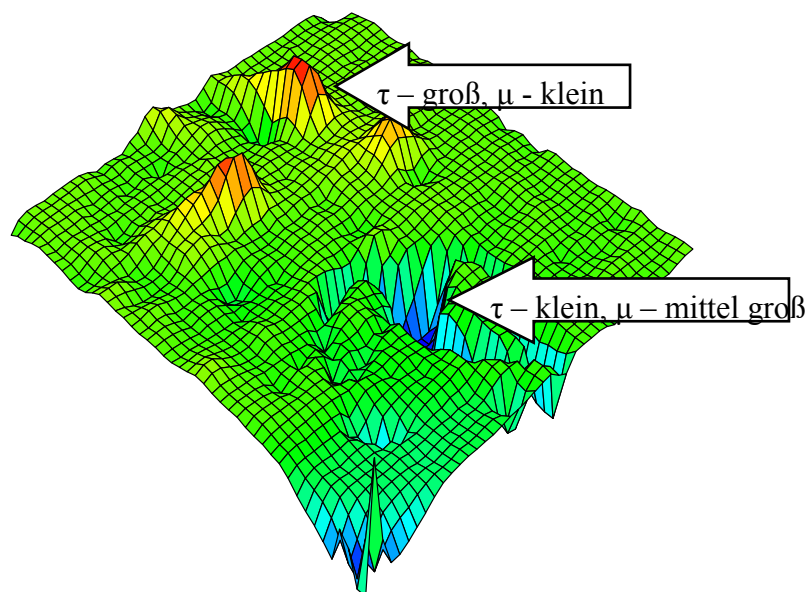
Die Möglichkeiten der orts aufgelösten elektrischen Charakterisierung mittels MDP soll beispielhaft an einer typischen Siliziumprobe aufgezeigt werden. Vorgestellt wird ein  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  Eisen- kontaminierter, p- dotierter, Czochralski (CZ) gezogener Silizium Wafer mit thermischem Oxid in einer Widerstandsspezifikation von 24 – 36  $\Omega\text{cm}$ . Bild 13a zeigt ein Lebensdauertopogramm mit Unterschieden im Bereich von etwa 30 bis 70  $\mu\text{s}$ . Typische Transienten sind in Bild 13b und logarithmisch in 13c dargestellt. Im Allgemeinen wird die Diffusionskonstante (D) aus Gleichung [5.15] als konstant vorausgesetzt. Dies ist nicht zuletzt in den eingeschränkten Bestimmungsmöglichkeiten von D begründet. Es gibt keine etablierten Verfahren zur kontaktlosen orts aufgelösten Bestimmung der Leitfähigkeits-Beweglichkeit und damit von D. Tatsächlich ist jedoch die Annahme einer konstanten Diffusionskonstante D keineswegs gerechtfertigt. Veranschaulicht wird dies im Vergleich der drei dargestellten Transienten in Bild 13. Die blaue und die rote Transiente sind jeweils Bereiche mit höchstem bzw. niedrigstem  $L^2$  und  $\tau$ , jedoch ist die Proportionalität nicht gewahrt. Das Verhältnis in  $L^2$  beträgt 3:5 und in  $\tau$  mehr als 3:4. Unterschiede sind damit nur in  $\mu$  zu suchen. Noch deutlicher ist der Vergleich zwischen blauer und grüner Transiente. Trotz der um einen Faktor 1,7 höheren Lebensdauer der grünen Transiente ist  $L^2$  nur  $\frac{3}{4}$  so groß wie bei der blauen Transiente. Es können orts aufgelöste Beweglichkeitstopogramme aus den hier ermittelten Größen dargestellt werden.



**Bild 13:** Lebensdauertopogramm an einem kontaminierten p-dotierten Czochralski-gezogenen Silizium-Wafer mit thermischem Oxid. 657 nm Anregungswellenlänge, optische Leistung 5 mW (a), charakteristische Transienten (b), logarithmiert (c)

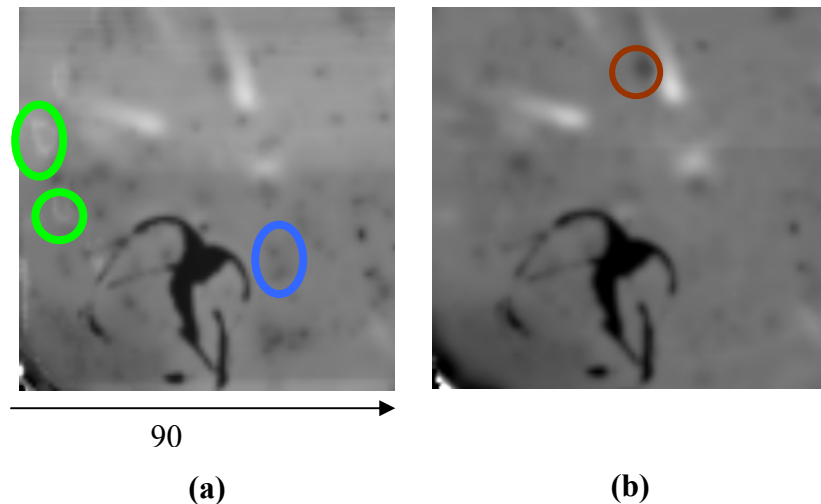
Besondere Vorteile dieser orts aufgelösten Messungen ergeben sich für stark inhomogene Materialien, wie z.B. multikristallines Silizium, da bisher nur mit Mittelwerten der Beweglichkeit und damit der Diffusionskonstante gerechnet werden konnte und klar vorhandene Inhomogenitäten zwischen Korn und Korngrenze oder Versetzungen unberücksichtigt blieben.

Bild 14 veranschaulicht, in einer dreidimensionalen Darstellung, Lebensdauer und Beweglichkeit. Die für eine verringerte Beweglichkeit verantwortlichen Defekte sind nicht gleichzeitig für eine kleine Lebensdauer verantwortlich und wirken sich trotzdem auf eine verringerte Diffusionslänge und damit z.B. in Solarzellen negativ auf den Wirkungsgrad aus.



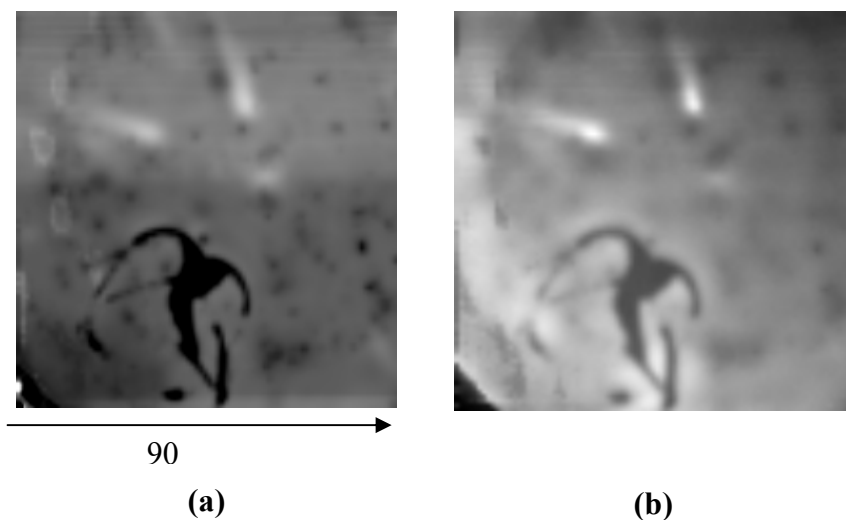
**Bild 14:** Topogramm der Diffusionslänge in Bezug zu Beweglichkeitsinhomogenitäten

Weitere Untersuchungsmöglichkeiten liegen in der Variation der Wellenlänge und damit in der Eindringtiefe des anregenden Lichtes. In Bild 15 wurde eine Probe mit 3  $\mu\text{m}$  und 60  $\mu\text{m}$  Licht- Eindringtiefe untersucht. Dies erlaubt die Unterscheidung zwischen Defekten in Oberflächennähe 15a und in der Tiefe 15b. Die Subtraktion beider Bilder erlaubt es, gezielt zwischen Oberflächen- Inhomogenitäten und Bulkdefekten zu unterscheiden.



**Bild 15:** Tiefeninformation aus Defektopogrammen bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen an einem Silizium Wafer mit thermischem Oxid, 657 nm, 5mW (a), 975 nm, 6 mW (b)

Eine weitere topographisch auswertbare Größe ist der Defektanteil der Transiente, welcher, wie in Bild 16, in Bezug zur Lebensdauer oder auch Beweglichkeit gesetzt werden kann. Damit wird es möglich zu unterscheiden, welche Defekte für Beweglichkeit, Lebensdauer oder für beide relevant sind.



**Bild 16:** Lebensdauertopogramm (a), Defektopogramm (b)

## 9.2 Elektrische Charakterisierung epitaktischer Schichten

Epitaktische Silizium Schichten auf Silizium Substrat finden einen weiten Anwendungsbereich und gelten als qualitativ hochwertig. Derartige Schichten haben geringe Stärken im Bereich von  $\mu\text{m}$ , was eine Herausforderung an die Empfindlichkeit der Methoden zur elektrischen Charakterisierung bedeutet. Wünschenswert ist die kontaktlose, zerstörungsfreie und schnelle Analyse von epitaktischen Schichten weitgehend unabhängig von der Schichtdicke und Dotierung. Diese Forderung wird von unterschiedlichen Messverfahren zur Lebensdauerbestimmung von EPI Schichten, welche in der Literatur bekannt sind, nur mit Einschränkungen erfüllt. Neben dem Problem der Unterscheidung zwischen Substrat und Epi- Schicht- Eigenschaften, wie es in Photolumineszens (PL)<sup>38</sup> und SPV<sup>39</sup> Messungen besteht, sind andere Methoden nur durch die Herstellung besonders dicker Schichten oder nach speziellen Präparationsschritten anwendbar<sup>40,41</sup>. Herkömmliche Mikrowellenreflexions-messungen sind aufgrund der zu geringen Signalstärke nur sehr eingeschränkt einsetzbar<sup>42</sup>. Als geeignete Methode zur topographischen kontaktlosen, zerstörungsfreien elektrischen Charakterisierung der Diffusionslänge und Minoritätsträger-lebensdauer, in einer Vielzahl unterschiedlicher epitaktischer Schichten, kann wiederum MDP angewendet werden. Bis jetzt gibt es kein kommerziell erhältliches System, welches die standardmäßige, prozesskontrollierende elektrische Charakterisierung von epitaktischen Schichten erlaubt.

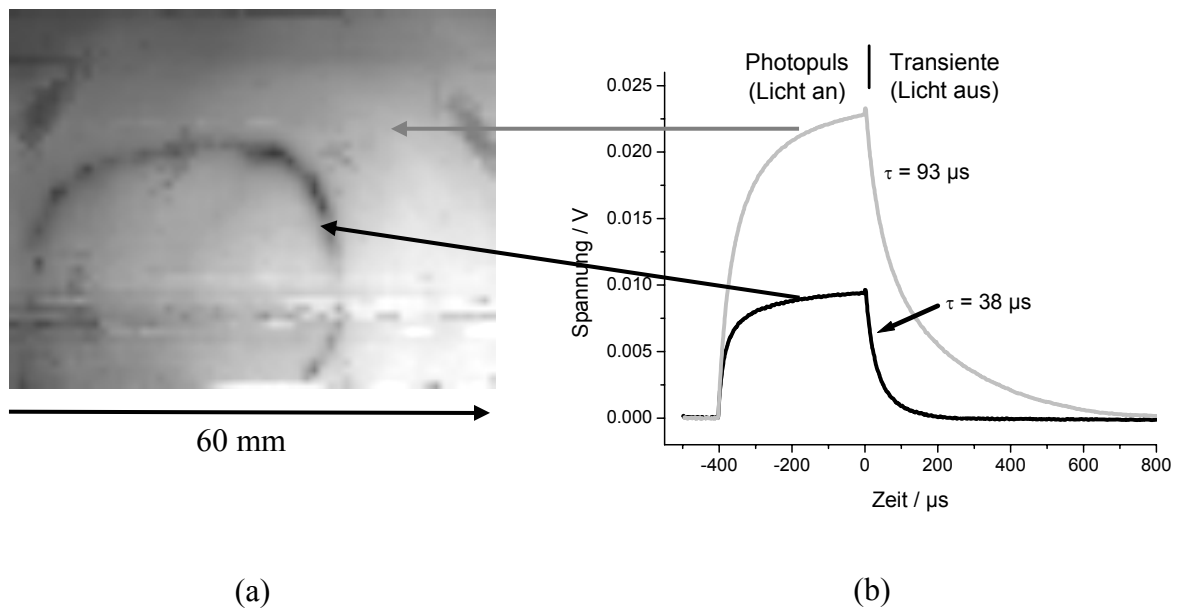
Untersucht wurde eine Reihe unterschiedlicher n- und p- dotierter epitaktischer Schichten auf niederohmigem Substrat. Eine Übersicht ist Tabelle 1 zu entnehmen. Schichten bis zu Stärken unter 3  $\mu\text{m}$  und einem spezifischen Widerstand unter 0,5  $\Omega\text{cm}$  können vermessen werden. Dabei wurde weder im Bereich der Schichtdicke noch beim spezifischen Widerstand die untere Detektionsgrenze erreicht.

**Tabelle 1:** Unterscheidungsmerkmale einer Auswahl an untersuchten EPI Schichten

Dotierung	$\rho / \Omega \text{ cm}$	Schichtdicke / $\mu\text{m}$
n/n+	17 - 22	24 - 27
n/n+	15	46 - 54
n/n+	0.45	3.5 - 4
p/p+	6 - 8	27 - 30
p/p+	3.5 - 4.5	16 - 20
p/p+	0.7	11

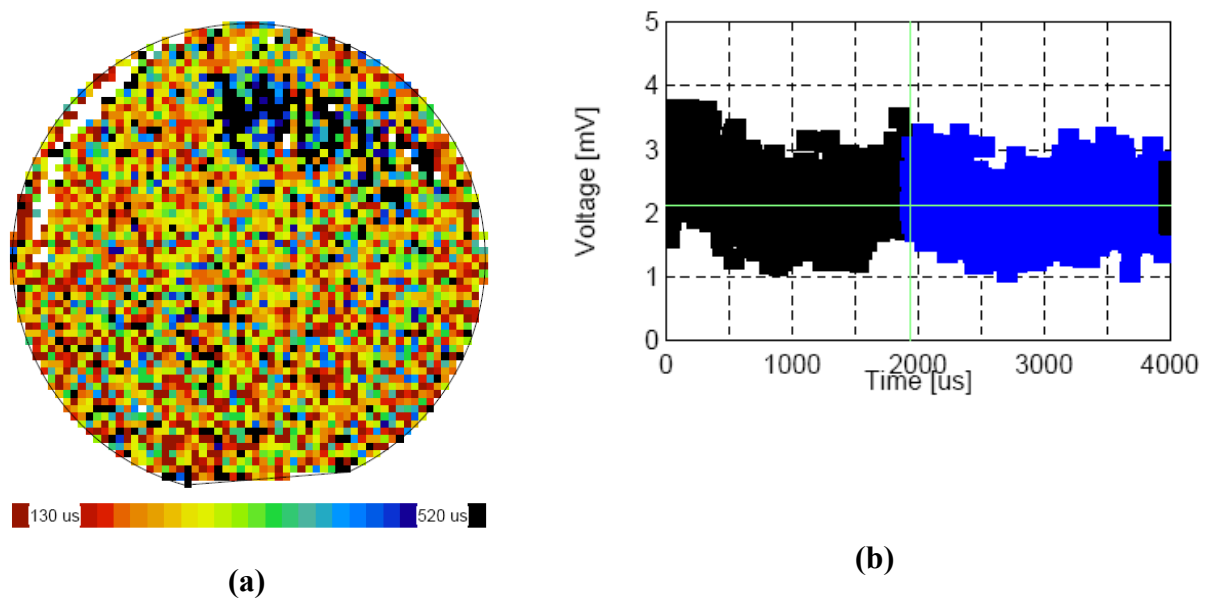
Die Schichten wurden auf 5“ Wafern in einem Barrel- Reaktor aufgewachsen. Prinzipiell ist die Charakterisierung aller Schichten möglich, jedoch ist es für die Signalintensität vorteilhaft, die Oberflächenrekombination zu minimieren. Dafür wurden Passivierungen mit thermischen Oxid (950°C, 20 min, unter N<sub>2</sub>) oder Iod/Alkohollösung (1g/100ml) angewendet. Gemessen wurde mit optischen Leistungen von etwa 10 mW. Generell zeigen bei sonst gleichen Bedingungen n- dotierte Schichten ein deutlich höheres Photoleitungssignal als p-dotierte Schichten. Aufgrund der geringen Skintiefe in dem sehr leitfähigen Substrat, durchdringt das Mikrowellenfeld nur die epitaktische Schicht. Dort erfolgt eine selektive Messung der elektrischen Eigenschaften.

Als ein Beispiel wird eine n- dotierte epitaktische Schicht auf hochdotiertem Substrat (n/n+) vorgestellt. Im Diffusionslängentopogramm Bild 17a ist deutlich ein dunkler Ring zu erkennen. Bild 17b zeigt typische dazugehörige ungeglättete Transienten. Die Lebensdauern unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2,5. Die Anregungswellenlänge beträgt 657 nm, was einer Eindringtiefe von etwa 3  $\mu\text{m}$  in Si entspricht.



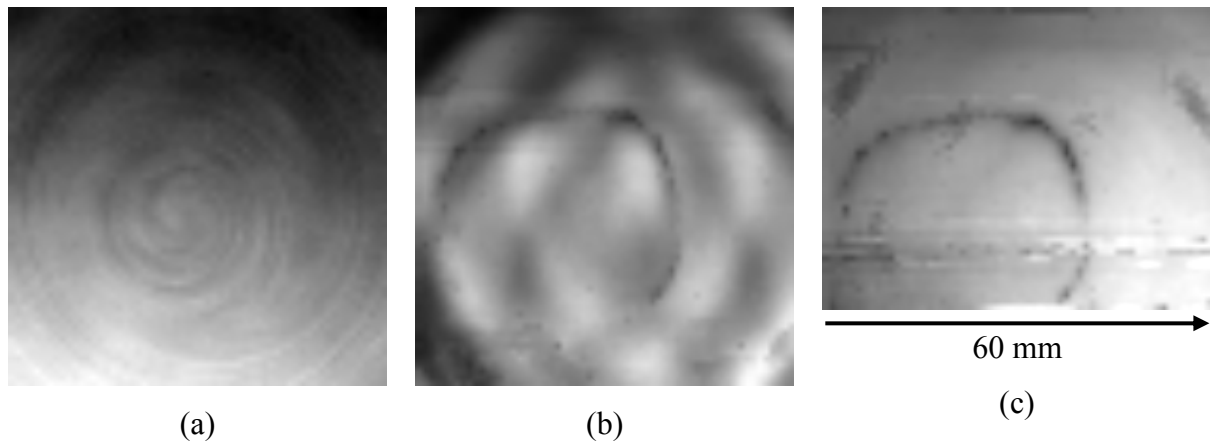
**Bild 17:** Diffusionslängentopogramm einer epitaktischen Schicht n/n<sup>+</sup>, Epi: 15  $\Omega\text{cm}$ , 50  $\mu\text{m}$ ; Substrate: 0,02  $\Omega\text{cm}$  (a), ausgewählte Transienten an zwei typischen Punkten (b)

Zur Veranschaulichung der Empfindlichkeit von MDP im Vergleich zu herkömmlichen Mikrowellenreflexionsverfahren wurde derselbe Wafer mittels  $\mu$ -PCD vermessen (Bild 18). Die Anregungswellenlänge beträgt 904 nm. Im Topogramm sind keine Strukturen erkennbar, die Transiente verschwindet fast vollständig im Rauschen.



**Bild 18:** Lebensdauertopogramm des selben oberflächenpassivierten Epi Wafers wie in dem vorigen Bild mit einem kommerziellen  $\mu$ -PCD Mikrowellenreflexionsmessplatz gemessen (a), eine typische Transiente (b)

Bild 19a zeigt denselben Epi Wafer wie Bild 17, jedoch unpassiviert. Die effektive Minoritätsträgerlebensdauer ist oberflächendominiert. Eine spiralförmige Struktur wird gemessen. Nach Passivierung zeigt Bild 19b das Rekombinationsverhalten an der Epi - Substrat Grenzschicht. Gemessen wurde mit 975 nm Licht. Dies erzeugt Ladungsträger über die ganze EPI Schicht hinweg mit einer Eindringtiefe von etwa 60  $\mu\text{m}$ . Detektiert wird neben der bereits bekannten ringförmigen Struktur ein Fleckenmuster. Hierbei handelt es sich um Grenzschichtinhomogenitäten mit Minoritätsträgerlebensdauerunterschieden von ungefähr 20%. Die Untersuchung der Schicht mit 657 nm Laserlicht, welches etwa 3  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe hat, liefert Informationen über das Rekombinationsverhalten in der epitaktischen Schicht (Bild 19c). Damit kann der dunkle Defektring der epitaktischen Schicht zugeordnet werden. Der direkte Vergleich der Bilder 19 zeigt die Unterschiede eindeutig.



**Bild 19:** Diffusionslängentopogramm: nicht passivierte epitaktische Schicht bei 975 nm (a), passivierte Epi-Schicht bei 975 nm (b), passiviert Epi bei 657 nm Anregungswellenlänge (c)

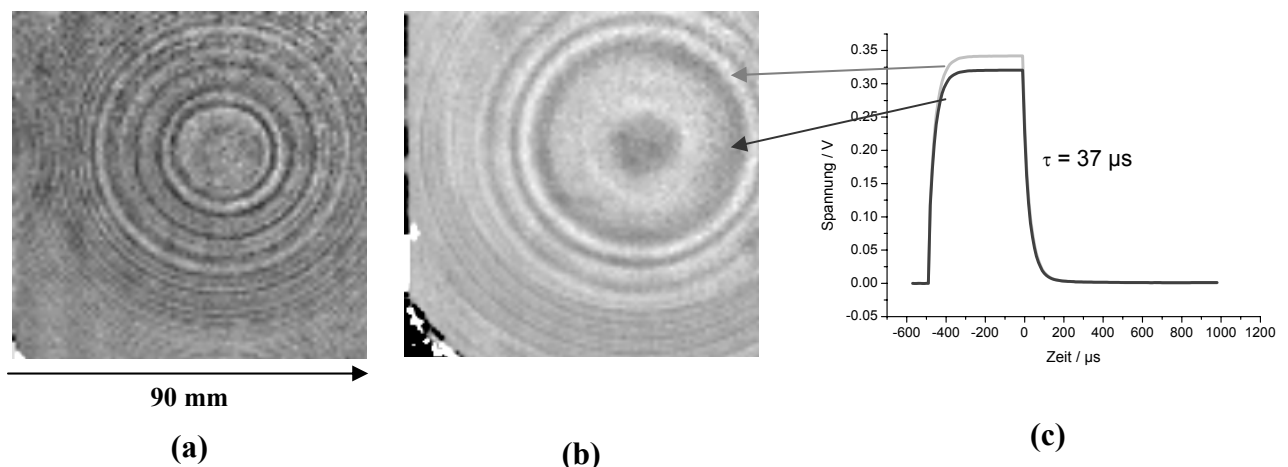
Aus den Unterschieden zwischen Bild 19b und c kann gefolgert werden, dass die Diffusionslänge deutlich unter 50  $\mu\text{m}$  liegen muss. Anderenfalls wäre der Fleckenkontrast auch in 19c detektierbar. Die geringe Diffusionslänge liegt etwas unter den Erwartungen für Löcher als Minoritätsladungsträger in Silizium. Eine exakte Messung der Diffusionslänge wäre unter Verwendung zusätzlicher Laser mit feinerer Wellenlängenabstufung möglich.

Derart detaillierte Messungen an epitaktischen Schichten konnten aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Detektionssystems erstmals durchgeführt werden. In allen dünneren EPI Schichten ist die Diffusionslänge größer als die Schichtdicke. Damit ist das Fleckenmuster von Bild 19b sowohl bei den mit 657 nm als auch mit 975 nm aufgenommenen Topogrammen sichtbar.



### 9.3 Striation

Bei der Topografie von n- dotiertem Czochralski- und von p- dotiertem Float- Zone (FZ) gezogenen Wafern werden Wachstumsringe, auch Striations genannt, sichtbar (Bild 20). Diese unterscheiden sich sowohl in ihrer Anzahl als auch in der Breite. Der Kontrast ergibt sich durch Unterschiede im Photoleitungssignal, nicht aber in der Lebensdauer. Hieraus folgt, dass dieser Kontrast lediglich durch die Leitfähigkeits- Beweglichkeit der Ladungsträger gegeben wird, der z.B. durch flache Traps verursacht werden kann. Unter Passivierung verschwinden die Striations- Strukturen im Topogramm. Daraus kann gefolgert werden, dass es sich hier um eine Dekoration der Dotierstoffstriations mit Oberflächendefekten handelt, die wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflussen.



**Bild 20:** Beweglichkeitstopogramme, 6 " p- dotiertes Float- Zone gezogenes Silizium (a), n- dotiertes Czochralski- gezogenes Silizium (b), typische Transienten (c)

Derartige Topogramme erhält man auch von n- dotiertem Float- Zone-Material. Temperaturbehandlungen wie Donatorausheilung haben Auswirkung auf die Ausprägung der Wachstumsringmuster. Dies ist zu erwarten, da es Wechselwirkungen der Oberflächenzustände in Abhängigkeit von der Temperatur geben muss. In p- dotiertem Czochralski Material werden derartige Strukturen nur in weit geringerer Ausprägung gefunden. Folglich werden die Oberflächenzustände, welche die Beweglichkeitsunterschiede verursachen, durch Bor und Sauerstoff beeinflusst und weitgehend verhindert. Teilweise sind in p- dotiertem Czochralski gezogenem Silizium nur einzelne Ringe nachweisbar, die auch in Bor- dotiertem Czochralski Material durch Sauerstoff induzierte Versetzungen (oxygen induced stacking faults (OSF)) entstehen können. Damit besteht die Möglichkeit, einen

Zugang auf letztlich nicht geklärte Silizium oberflächenchemische Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Si und Oxid beim Aufwachsen des natürlichen Oxides zu erhalten. Die charakteristische Struktur der Wachstumsringe erlaubt Rückschlüsse auf die Zuchtverhältnisse, was nutzbringend in entsprechenden Simulationen eingesetzt werden kann. Eine Feinauflösung derartiger Strukturen ist topographisch durch keine andere Methode in so kurzer Zeit und mit solcher Auflösung erreichbar.

Unter bestimmten Oxidationsbedingungen der Wafer bei der Bauelementherstellung kann eine stärkere Ausprägung der Striations nach Aufbringen eines Oxids beobachtet werden. Ursachen und schlüssige Interpretationen für alle p- und n- dotierten Wafer der unterschiedlichen Zuchtvarianten konnten bisher nicht herausgearbeitet werden. Dies bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

## 9.4 Sauerstoff in Silizium

Sauerstoff ist in Czochralski- gezogenen Silizium- Kristallen mit einer Konzentration im Bereich von  $10^{17}$  bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und im FZ Material mit einer um 3 bis 4 Größenordnungen geringeren Konzentration vorhanden.

Sauerstoff kann zu thermischen Donatoren oder Doppeldonatoren (TD) führen, welche aus zwei bis vier Sauerstoffatomen im aktiven Kern bestehen. Es können sich auch Ausscheidungen unterschiedlicher Geometrien bilden, die teilweise als Traps wirken und die Größen je nach Wachstumsdauer im Bereich von einigen nm bis mehrere hundert nm erreichen. Bisher kann der Einfluss des Sauerstoffes durch Methoden wie Fourier Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR), deep level transient spectroscopy (DLTS), Hall Messungen, Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) etc. nachgewiesen werden. Jedoch fehlte bislang der Zugang zur direkten Verfolgung der elektrischen Donator- und Trapeigenschaften, besonders im Bereich über  $600^\circ\text{C}$ , mangels einer Methode zur Untersuchung des daraus resultierenden Niveaus im Bandgap. Diese Methode wird mit MD-PICTS zur Verfügung gestellt und kann somit zum weiteren Verständnis der Wirkungsweise des Sauerstoffes in Silizium beitragen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen einerseits Niveaus, die der zweiten Ionisationsstufe der thermischen Donatoren entsprechen, andererseits kann ein tiefes Trap, welches bei der Halbleiter Temperaturbehandlung entsteht, beobachtet werden. In der Literatur wird die Existenz entsprechender elektrisch inaktiver Sauerstoff-Präzipitat-Traps vermutet,<sup>43</sup> aber nicht nachgewiesen.

### 9.4.1 Sauerstoff in der Bauteilherstellung

Ein kurzer Überblick über die Bedeutung von Sauerstoff in Siliziumkristallen soll vorangestellt werden.

Bei der Herstellung von integrierten Schaltungen (IC) kommt es zu mehreren Temperaturschritten sowohl unter Inertgas als auch unter Sauerstoffatmosphäre. Jeder dieser Temperaturschritte führt zur Bildung einer Reihe von Defekten, wie z. B. Sauerstoffausscheidungen, sowohl im Bulk als auch an der Oberfläche. Damit gehen Auswirkungen auf die Bauteileigenschaften und -Ausbeute sowohl bei Silizium- Wafern als auch an epitaktischen Schichten einher.

Eine geeignete Prozessführung zur Sauerstoffkontrolle wird bei der IC- Herstellung ausgenutzt. Vorteilhaft wirken im Bulk gebildete Präzipitate durch so genanntes internes Gettern (IG), wodurch Metallverunreinigungen elektrisch inaktiviert werden. Zu große Präzipitatkonzentrationen haben wiederum einen entgegengesetzten Effekt auf die Gettereigenschaften im Silizium.

In der Oberflächenregion kommt es aufgrund des vergleichsweise hohen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff zur Ausdiffusion von Sauerstoff und es bildet sich eine Sauerstoffverarmungszone (oxygen – denuded Zone DZ) von bis zu einigen Mikrometern Stärke. Besonders die Herstellung der Sauerstoffverarmungszone führt zu Problemen in der weiteren Prozessabfolge, da es nicht zur vollständigen Ausdiffusion von Sauerstoff kommt. Dies kann insbesondere bei Epitaxie Wafern zur Entstehung von Präzipitaten führen und damit wird die Bildung von Stapelfehlern und Versetzungen begünstigt.

Darüber hinaus sind die elektrischen Eigenschaften von ICs durch Sauerstoffpräzipitate beeinflusst, z.B. Leckströme werden nachhaltig vergrößert, der Strom in reversed-biased p-n junctions wird vergrößert und die maximalen refresh Zeiten in RAMs verringern sich. Präzipitate sind verantwortlich für große Kollektor- Emitter Rest- Ströme bei Bipolar- Transistoren im gesperrten Zustand. Dieser Effekt kann bis zu fünf Größenordnungen betragen. Weitere Effekte sind eine Vergrößerung des forward voltage drops und eine verringerte Durchbruchspannung<sup>44,45,46</sup>. Die Leckströme können unterschiedlichen Arten von Dislocations und Stacking Faults, sowohl intrinsischen als auch extrinsischen Ursprungs, zugeordnet werden. Deren Entstehung wiederum hängt direkt mit der Existenz von Sauerstoffpräzipitaten zusammen<sup>47</sup>.

Zusätzlich ist bekannt, dass  $\text{SiO}_x$  Präzipitate eine Lebensdauerdegradation bewirken. Die Ursachen dafür sind noch ungeklärt. Für die Art der Sauerstoffausscheidungen, welche Lebensdauer verringernd wirken, kommen z.B. Punktdefekte, Präzipitate, Dislocation Loops oder Stacking Faults in Frage. Weiterhin ist der Zusammenhang der Lebensdauer zur Präzipitat Größe und Dichte nicht abschließend geklärt. Von DLTS Messungen ist bekannt, dass Silizium Präzipitat- Interface Zustände als Rekombinationszentren wirken und tiefe Störstellen verursachen<sup>48</sup>. Nachweisbar ist, dass die mechanische Stabilität von Wafern mit wachsender Konzentration von Sauerstoffpräzipitaten abnimmt. Mikropräzipitate, die durch den Zuchtprozess entstehen, verringern die Lebensdauer bei kleinen Injektionsraten<sup>49</sup>.

Es ist ferner bekannt, dass mit Zunahme der Sauerstoffpräzipitate im Wafer die mechanische Stabilität abnimmt. Kritisch ist dabei die zunehmende Durchbiegung der Wafer bei größeren

Waferdurchmessern. Dies macht die Verwendung von dickeren Wafern notwendig oder führt zu einer höheren Ausfallquote.

Fazit: Es ist erstrebenswert, Anzahl, Art und Ort der Sauerstoffausscheidungen und deren Effekt möglichst genau zu kennen, um positive Gettereffekte im Bulk zu nutzen und Sauerstoffkeime und Präzipitate in den bauteilrelevanten Zonen zu vermeiden<sup>39</sup>.

#### **9.4.2 Elektrische und strukturelle Eigenschaften des Sauerstoffs in Silizium**

Aufgrund der Übersättigung des aus dem Tiegelmaterial eindiffundierenden Sauerstoffes kommt es beim Abkühlen von Czochralski- gezogenen Kristallen zur Ausscheidung von Sauerstoff.

Das Temperaturregime beim Abkühlen der Kristalle hat nachhaltigen Einfluss auf die Entstehung von Sauerstoffausscheidungen. Die dabei im Bereich von 350-500°C entstehenden elektrisch aktiven thermischen Doppeldonatoren werden als kleine Sauerstoffpräzipitate von zwei bis vier Sauerstoffatomen im Kern angenommen<sup>50,51,52</sup>. Diese bilden die Grundlage für größere Aggregate. Eine Zerstörung oder Umwandlung von Thermischen Donatoren erfolgt bei Temperaturen über 500°C. Bekannt sind 11 neutrale und 9 einfach geladene thermische Donatoren mit Aktivierungsenergien im Bereich von 50 bis 70 meV und 110 bis 160 meV. Das Wachstum der thermischen Donatoren ist proportional zur Temperzeit und ist mit der vierten Potenz abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Darüber hinaus sind die so genannten New Donors bekannt, die ähnliche Eigenschaften, wie die vorher erwähnten, aufweisen. Diese können allerdings erst über 1000°C ausgeheilt werden und deren Existenz weist eine starke Korrelation mit Kohlenstoff auf.

Die durch die Zerstörung der thermischen Donatoren notwendigen Temperschritte führen zur Bildung von vier Typen elektrisch inaktiver Sauerstoffpräzipitate. Diese beeinflussen die elektrischen Eigenschaften von Silizium, da sie tiefe Traps im Silizium bilden und damit lebensdauerwirksam sind<sup>53</sup>.

Präzipitatbildung ist unabhängig von Dotierart und -konzentration in einem Bereich  $< 5 \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup>. In hoch Bor dotierten Wafern ist eine stärkere und in stark Antimon dotierten eine verringerte Präzipitatbildung beobachtbar.

Thermische Donatoren werden über 600°C zu Keimen für Sauerstoffpräzipitate, welche im Bereich von 650 bis 850°C optimale Bildungsbedingungen finden. Darüber hinaus hängt die

spätere Präzipitatbildung entscheidend von Kristalleigenschaften wie der Konzentration von selbstinterstitiellen Atomen, Vakanzen, elastische Eigenschaften, Temperatur etc. ab<sup>54</sup>.

In Abhängigkeit von Temperatur und Temperzeit kommt es zur Bildung charakteristischer Ausscheidungen unterschiedlicher Radien. Die Ausscheidungsmorphology kann in drei Temperaturbereiche unterteilt werden. Im Bereich von 400 bis 650°C wachsen Präzipitate in Nadelform aus Siliziumdioxid. Im Bereich von 650 bis 900°C werden aufgrund der reduzierten Oberflächenspannung und zur Verringerung von Kristallverspannungen vorrangig scheibenförmige Präzipitate gebildet. Über 900°C wird eine Form mit geringster Oberflächenenergie eingenommen und Verspannungen werden vollständig ausgeglichen. Die Präzipitatform ist generell ein Ergebnis des Gleichgewichtes verschiedener Anteile von freier Energie im System<sup>55</sup>.

### 9.4.3 MD-PICTS Messungen an getempertem p- CZ- Silizium

Untersucht wurden 6“ Siliziumproben:

p- leitend, B- dotiert, Orientierung (100)

$$O_i = 7 \pm 0,1 \text{ E}10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

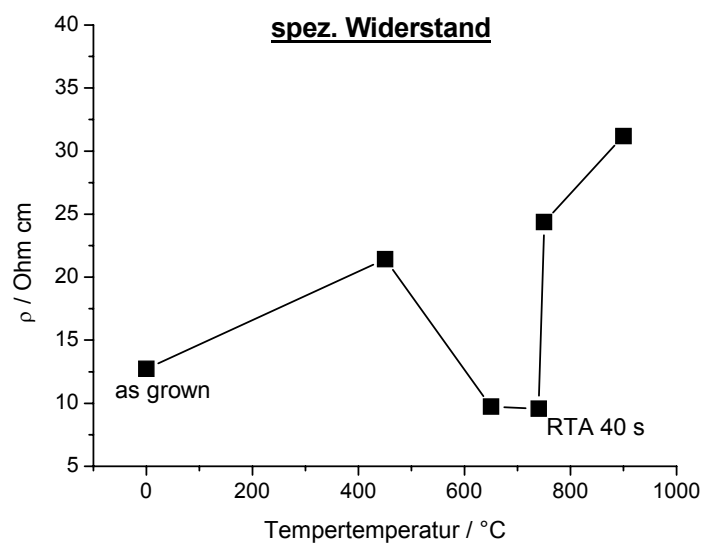
$$C_s = 0,05 \text{ E}10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Anregung: 950nm, LED, 130  $\mu\text{W}$  optische Leistung, 300  $\mu\text{s}$  Pulslänge, 2000  $\mu\text{s}$  Transientenlänge, 8 mm Laserspotdurchmesser.

Der Temperprozess für n- und p- dotiertes, Czochralski- gezogenes Silizium wurde bei 40 min Haltezeit unter  $\text{N}_2$ - Atmosphäre durchgeführt. Um Einsicht in das Verhalten der thermischen Donatoren (TD) zu bekommen, wurden die Prozessparameter konstant gehalten und nur die Temperatur variiert. Untersucht wurde eine as - grown Probe als Referenz. Die Temperung bei 450°C zielt auf ein Wachstum der Donatoren. Die Temperschritte bei 650 und 750°C entsprechen zum einen dem Produktionsprozess und zum anderen liegen beide Temperaturen in einem Bereich, in dem Sauerstoffnukleation stattfindet, die die Grundlage für Sauerstoff- Präzipitatzwachstum bei höheren Temperaturen ist. In diesem Temperaturbereich berichtet die Literatur von der Entstehung Sauerstoff- korrelierter, elektrisch inaktiver tiefer Traps in Silizium. Elektrisch inaktiv heißt dabei, dass keine Elektronen oder Löcher in eines der Bänder emittiert werden. Eine 900°C Temperung führt zum Wachstum von größeren Präzipitaten. Ein RTA Schritt findet bei 740°C mit einer Temperaturhaltezeit von 40 s statt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Aufheiz- und

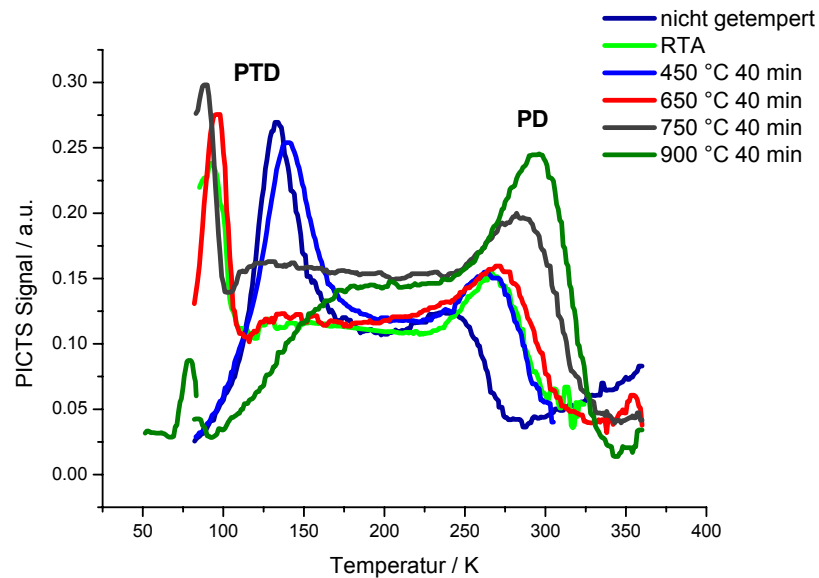
Abkühlrampen bei rapid thermal annealing (RTA)- Behandlungen keinen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben.

Die Widerstandsmessungen in Bild 21 an Material mit etwa 15  $\mu\text{m}$  Oberflächendamage zeigen einen Anstieg des Widerstandes ( $\rho$ ) durch das Donatorwachstum, da flache Akzeptoren in p - dotiertem Material kompensiert werden. Mit derselben Begründung muss, wie klar ersichtlich ist,  $\rho$  nach der Zerstörung der TDs absinken. Bei höheren Temperaturen wird von der Bildung neuer Donatoren oder Metallgetterung ausgegangen, da es wiederum zu einem Anstieg von  $\rho$  kommt.



**Bild 21:** Widerstand ( $\rho$ ) von p- dotierten, Czochralski Silizium Proben nach Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen

Gefunden werden in Bild 22 zwei Gruppen von Defekten. Einerseits ein Peak mit einer Aktivierungsenergie von 0,13 eV mit einem Emissionsmaximum bei 133 K. Dieser stammt von einer as - grown Probe, welche bereits durch den Abkühlprozess TDs enthält. Nach der Züchtung der TDs bei 450°C wird der Peak mit einer geringfügig geringeren Aktivierungsenergie von 0,12 eV und mit einem um 7 K zu höheren Temperaturen verschobenen Emissionsmaximum gemessen. Die Verschiebung der Aktivierungsenergie zu höheren Temperaturen ist mit der Variation des Einfangquerschnittes zu erklären, wie er aus der Anlagerung von weiteren Sauerstoffatomen zu einem bereits vorhandenen Defekt stammen kann. Es ist wahrscheinlich, dass es auch zu einer Überlagerung verschiedener thermischer Donatoren kommt.



**Bild 22:** MD-PICTS Spektrum von p- dotierten, Czochralski Silizium Proben nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Defekte der bei 650°C, 750°C und mit RTA getemperten Proben zeigen alle ein Minimum neben PTD zu höheren Temperaturen hin. Dies ist charakteristisch für diese Temperschritte. Die Aktivierungsenergie liegt bei 0,11 - 0,13 eV. Dabei liegt das Emissionsmaximum bei der 750°C Temperung bei 89 K, bei der 650°C Temperung bei 96 K und bei RTA bei 92 K. Die Peak- Intensität der bei RTA getemperten Proben ist niedriger als bei 650°C. Im Gegensatz dazu zeigt der 750°C Schritt eine höhere Intensität. Bei dieser Defektgruppe wird vermutet, dass eine Umwandlung der thermischen Donatoren zu elektrisch inaktiven Traps durch Anlagerung weiterer Sauerstoffatome stattgefunden hat. Sämtliche Emissionsmaxima sind deutlich zu tieferen Temperaturen verschoben. Damit einhergehend ist bei ähnlicher Aktivierungsenergie eine Verringerung des Einfangquerschnittes des jeweiligen Defektes.

Nach dem 900°C Schritt sind entsprechende Defekte mit einem Emissionsmaximum bei 78 K und stark verringerter Intensität nachweisbar.



**Tabelle 2:** Zusammenstellung der einzelnen Aktivierungsenergien und Emissionsmaxima bezüglich eines Auswertefensters mit 20  $\mu$ s Startzeit. Defektgruppen desselben Ursprungs sind farblich gekennzeichnet

Temperschritt /°C	PTD	Emissionsmax.	PD	Emissionsmax.
	$E_A$ / eV	T / K	$E_A$ / eV	T / K
as grown	0.13	133	0.26	242
450	0.12	140	0.37	265
650	0.11	96	0.33	271
RTA	0.12	92	0.33	267
750	0.13	89	0.34	285
900		78	0.48	295

Ein zweiter Defekt ist im as- grown Material mit geringer Intensität und einer Aktivierungsenergie von etwa 0,26 eV detektierbar. Nach der Temperung bei 450°C, 650°C und RTA ist im selben Temperaturbereich ein Defekt mit vergleichbarer Intensität und einer  $E_A = 0,33 - 0,37$  eV zu messen. In der bei 750°C getemperten Probe wird der PD Peak mit zu höheren Temperaturen verschobenem Emissionsmaximum und höherer Intensität, jedoch gleicher Aktivierungsenergie wie bei den anderen Temperschritten nachgewiesen. Die bei 900°C getemperte Probe zeigt den PD Peak mit vergleichsweise höchster Intensität und einem Emissionsmaximum bei 295 K mit einer  $E_A = 0,48$  eV.

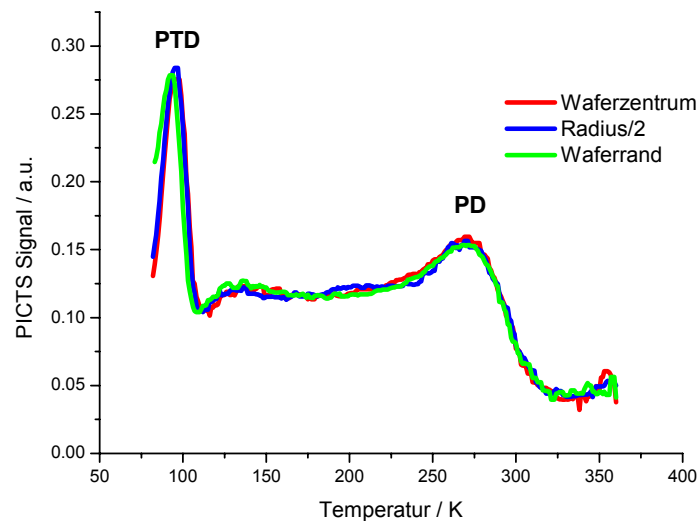
Ein ähnlicher Defekt wird mit MD-PICTS an Float- Zone gezogenem Silizium unterschiedlicher Temperaturbehandlung, mit einem um etwa 50 K zu höheren Temperaturen verschobenen Emissionsmaximum gefunden. Eine Peakzuordnung für Czochralski Material erfolgt in Korrelation mit Photolumineszenz- Messungen in Kapitel 9.4.5.

Neuere Arbeiten aus der Literatur zur Klärung der verringerten Ausbeute bei ULSI- Devices durch Sauerstoffeinflüsse zeigen mittels DLTS an getempertem p- dotiertem Czochralski- Silizium Defekte mit  $E_A = 0,33$  eV und  $\sigma = 8.3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E_A = 0,33$  eV und  $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$  sowie einen Peak mit  $E_A = E_V + 0,4$  eV und  $\sigma = 4.9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E_A = E_V + 0,28$  eV und  $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ . Die beiden erstgenannten Defekte werden an ungetempertem Material nach einem Präzipitat- Auflösungsschritt bei 1000°C gefunden. Eine Zuordnung war nicht möglich. Die Aktivierungsenergien könnten mit Kupfer und Gold korrespondieren, wofür die Autoren allerdings keine weiteren Hinweise finden. Von den

beiden letztgenannten Peaks wird in verschiedenen Literaturstellen nach Temperschritten zur Keimbildung und Präzipitatausscheidung berichtet. Der Peak mit  $E_A = E_V + 0,4 \text{ eV}$  korrespondiert mit dem mittels MD-PICTS gefundenen Peak nach ähnlicher thermischer Behandlung<sup>56</sup>.

#### 9.4.4 Radiale Defektverteilung

Untersucht wurde die radiale Defektverteilung am Beispiel eines 650°C getemperten Wafers. Die Ergebnisse sind in Bild 23 dargestellt. Es wurden drei Proben im Zentrum, auf halbem Radius und am Rand untersucht. Am Rand des Wafers ist eine Verschiebung des PTD Peaks um 4 K zu tieferen Temperaturen zu beobachten. Darüber hinaus sind die Spektren identisch. Bei dem Peak mit einem Emissionsmaximum von 271 K ist kein radialer Unterschied messbar.

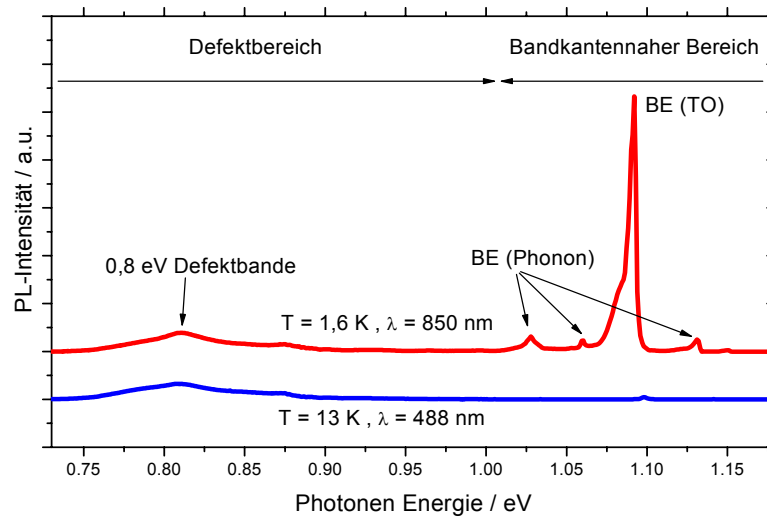


**Bild 23:** MD-PICTS Spektrum der radialen Defektverteilung in 650°C getempertem p- dotiertem Czochralski-Silizium

#### 9.4.5 Photolumineszens Messungen

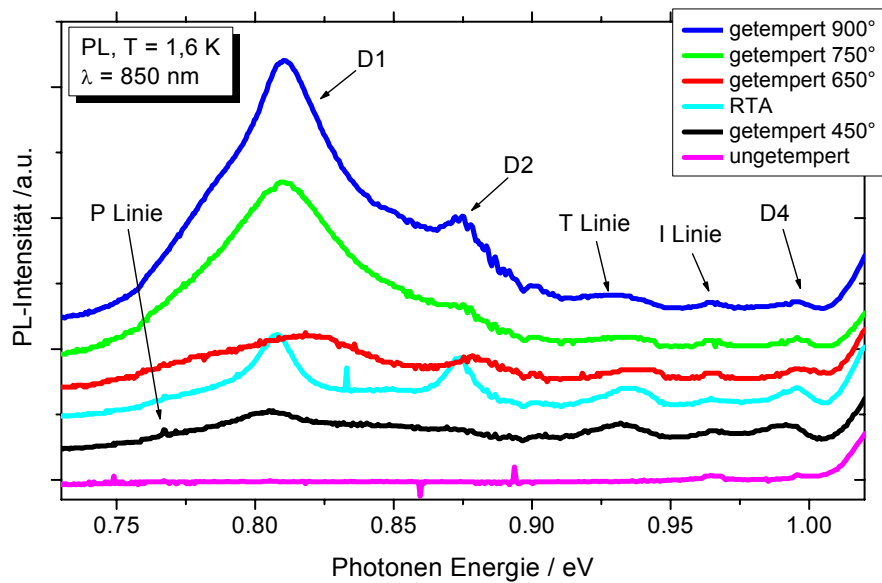
Nach den bisherigen Messergebnissen ist der Defektpeak PD noch nicht zugeordnet und identifiziert. Jedoch können durch Korrelation von MD-PICTS Spektren mit Photolumineszenzmessungen (PL) Rückschlüsse auf die Peakzuordnung gezogen werden.<sup>57</sup> Die Probenserie wurde mit der Anregungswellenlänge 488 nm bei 13 K und mit 850 nm bei

1,6 K untersucht. Die Anregung bei 850 nm zeigt deutliche Vorteile in Bezug auf die Signalintensität. Bestimmte Defekte (P- und C- Linie) können allerdings besser mit der blaugrünen Linie des Argon- Lasers angeregt werden. Die Photolumineszenz Signale lassen sich in bandkanten nahe Emissionen durch den Zerfall des freien Exzitons und gebundener Exzitonen und in defektbezogene Emissionslinien bei niedrigeren Energien unterteilen (Bild 24). Die bandnahen gebundenen Exzitonen (BE) sowie ihrer Repliken sind bei der IR-Anregung aufgrund der größeren Eindringtiefe im Vergleich zur 488 nm- Anregung mit weitaus höherer Intensität im Verhältnis zum 0,8 eV Defektband detektierbar. Dies ist leicht verständlich, da die oberflächennahen Bereiche eine höhere Versetzungsdichte aufweisen.



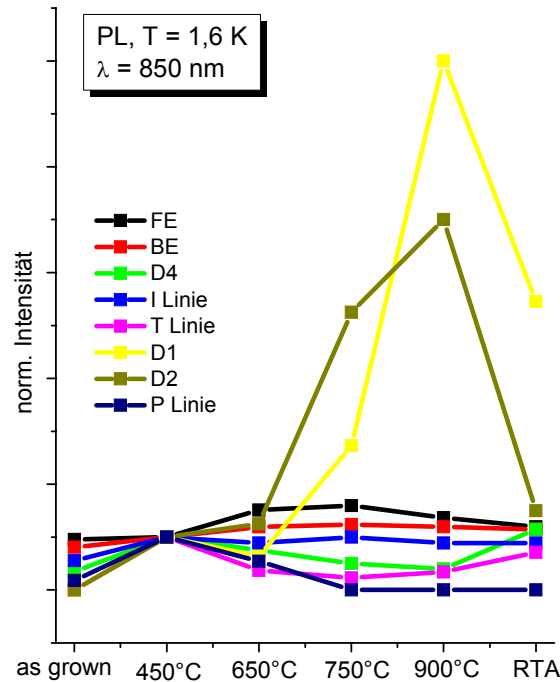
**Bild 24:** Photolumineszenz Spektrum unter unterschiedlichen Anregungsbedingungen, p- dotiertes Czochralski-Silizium, 900°C getemperte Probe

Für die Korrelation mit MD-PICTS wird auf den Defektbereich bei den 1,6 K Messungen im Folgenden näher eingegangen. Bild 25 zeigt PL Spektren unterschiedlich getemperter p-Silizium Proben aus derselben Serie wie die im vorigen Kapitel mittels MD-PICTS vermessenen Proben. Neben den aus PL- Spektren wohl bekannten T-, I- und P- Linien, welche verschiedenen H-, O- und C- Modifikationen in Si entsprechen, sind die D1- und D2-Peaks messbar. Letztere entsprechen intrinsischen Defekten unterschiedlicher Art und/oder Punktdefekten im Spannungsfeld in der Nähe von Versetzungen und Stapelfehlern. Sie werden auch in Zusammenhang mit Präzipitaten gebracht<sup>58</sup>. Dies ist allerdings für die hier verwendeten Si- Qualitäten unwahrscheinlich. Die P- Linie wird den thermischen Donatoren direkt zugeordnet.



**Bild 25:** Photolumineszenz Spektren einer Messserie temperaturbehandelten p- dotierten Czochralski- Siliziums

Die unterschiedlichen Temperschnitte zeigen nur eine geringe Auswirkung auf die bandkannennahe Emission. Das Aussehen der Photolumineszenzspektren im Defektbereich ändert sich hingegen signifikant. Bei der ungetemperten Probe ist im Defektbereich nur die I- Linie nachweisbar. Bereits beim ersten 450°C Temperschnitt erscheinen die T-, D4- und D1-Linien. Die P- und C- Linien sind nur mit sehr geringer Intensität messbar und verschwinden bei Temperungen über 650°C. Die unter D1 liegende breite Emission ist in der Literatur der „0,8 eV Defektbande“ zuzuordnen und kann selbst bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die D1, D2 und das Defektband nehmen kontinuierlich mit höheren Temperschnitten an Intensität zu. Die anderen Linien verändern sich kaum. Die RTA getemperte Probe zeigt schärfere Defektpeaks als die übrigen Proben. Die Peakintensität von D2 entspricht der 750°C Probe und die Intensität von D1 der 650°C getemperten Probe. Bild 26 zeigt die Peakintensität in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung. Dabei wurde auf die Intensität bei 450°C normiert.



**Bild 26:** Intensitätsvergleich signifikanter Linien im Photolumineszenz- Spektrum in Abhängigkeit von Temperaturbedingungen

Die Peakintensitäten von D1 und D2 steigen stark mit höherer Temperaturbehandlung an, während die Intensitäten der anderen Peaks annähernd konstant bleiben. Bei einer Korrelation dieser Ergebnisse mit MD-PICTS Spektren ist ein gleiches Verhalten für den PD- Peak zu beobachten. Deshalb wird vorgeschlagen, dass es sich bei dem mit MD-PICTS gefundenen PD- Peak um versetzungskorrelierte Defekte analog D1 und D2 aus Photolumineszenz-Messungen handelt.

#### 9.4.6 Zusammenfassung

Elektrisch aktiver Sauerstoff und Sauerstoffpräzipitate sind Ursachen für Minoritätsladungsträger- Lebensdauer- Verringerungen und für Ausbeuteverschlechterungen in der IC- Produktion und wirken sich negativ in den elektrisch aktiven Gebieten von ULSI- Devices aus. Deshalb ist es essentiell, ein optimales Sauerstoffmanagement über eine Vielzahl von Temperschritten während der IC- Produktion zu gewährleisten. Herkömmliche Methoden sind nur begrenzt einsatzfähig und nicht in der Lage, alle sauerstoffrelevanten Fragestellungen hinreichend zu klären. MD-PICTS bietet eine Ergänzung der Untersuchungsmöglichkeiten. Zwei Defektgruppen können identifiziert werden. Der PTD- Defekt bei tiefen Temperaturen

wird den thermischen Donatoren zugeordnet. Es findet eine Umwandlung von elektrisch aktiven thermischen Donatoren zu elektrisch inaktiven Traps bei Temperaturen über 650°C statt. Ein weiterer Defekt PD mit höherem Emissionsmaximum ist in p- CZ- Silizium zu finden, dessen Konzentration bei höherer Temperaturbehandlung wächst. Korrelationen mit PL- Messungen ergeben einen direkten Zusammenhang von PD mit den bekannten D1- und D2- Defekten. Deshalb wird PD versetzungskorrelierten Defekten zugeschrieben. Die radiale Verteilung beider Defekte ist annähernd homogen.

## 9.5 Stickstoff dotierte Czochralski Silizium- Kristalle

Der Einfluss von Stickstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Silizium ist hinreichend bekannt und findet als Codotierung weite Anwendung in der Waferherstellung<sup>59</sup>. Eine Stickstoff- dotierte Probenserie wurde untersucht, um die Möglichkeiten von MD-PICTS zur Detektion von Stickstoff- korrelierten Defekten zu studieren.

### 9.5.1 Stickstoff in Silizium

Stickstoff als Dotierstoff in Silizium wird seit Jahrzehnten untersucht. Es ist jedoch immer noch nicht gelungen, alle stickstoffkorrelierten Defekte eindeutig zu identifizieren. Eine Reihe von möglichen Einbauvarianten für die spätere Diskussion wird im Folgenden kurz zusammengefasst. Die Löslichkeitsgrenze beträgt<sup>60</sup>  $(4,5 \pm 1) \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>3</sup>.

Es ist bekannt, dass die Konzentration von crystal-originated-particles (COP) und Macro-Vacancy-Cluster, wie sie beim Czochralski Wachstum auftreten, durch Stickstoffdotierung wesentlich reduziert werden können. Dies ist wahrscheinlich auf das Trappen von mobilen Vakanzen durch N-Dimere zurückzuführen. Stickstoff wird auch die Möglichkeit der Immobilisierung von Versetzungen zugeschrieben<sup>57</sup>.

Der dominierende Stickstoffdefekt in Silizium ist das  $N_i-N_i$  Paar, welches aus mobilem interstitiellem Stickstoff ( $N_i$ ) gebildet wird. Elektrisch neutral, noch stabiler, aber in geringerer Konzentration, ist das  $N_i-N_s$  Zentrum, welches sich aus einem  $N_i-N_i$  Paar und einer Leerstelle bildet.<sup>61</sup>

Unter anderem formt Stickstoff in Silizium einen Komplex mit kristalleigenen Defekten wie Self-Interstitials und Vakanzen.<sup>62</sup> Wenn die Stickstoffkonzentration die Konzentration der Vakanzen (V) übersteigt, bilden sich vermutlich N-V Zentren, was die Formation von Hohlräumen (voids) verhindert.

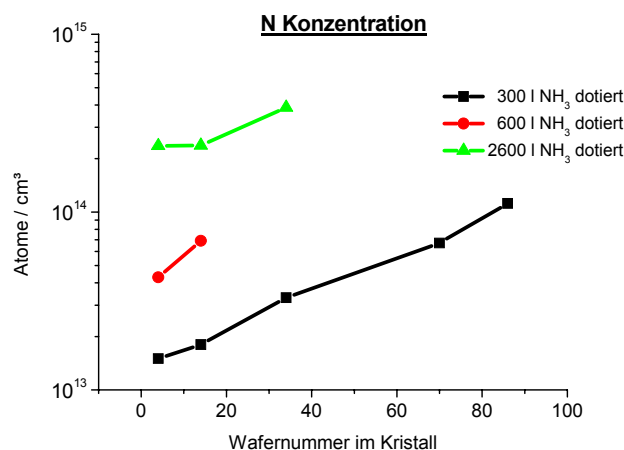
Die Eigenschaften substitutionellen Stickstoffs ( $N_s$ ) sind aus theoretischen Berechnungen bekannt. Ein Nachweis ist erst in wenigen Arbeiten gelungen. Für den neutralen  $N_s$  sind ein Donorniveau  $E_v+0,5$  eV und ein Akzeptorniveau  $E_c-0,4$  eV bekannt. Beide Aktivierungsenergien beinhalten eine Unsicherheit von 0,2 eV. Wenn ein  $N_s$  Defekt mit einer Fehlstelle wechselwirkt, kommt es zu einem einfachen Akzeptorniveau von  $E_c-0,7$  eV. Der  $N_s-N_s$  Zustand hat ein Akzeptorniveau von  $E_c-0,2$  eV.

Ein bekannter Effekt von Stickstoff auf die Sauerstoff Präzipitation ist auf die Formation von verschiedenen N-O Defekten zurückzuführen. Diese Wechselwirkung äußert sich in einer Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration von der Anzahl von Nukleationszentren bei Temperaturbehandlungen zwischen 750°C und 1100°C<sup>63</sup>. In der Literatur sind mindestens fünf N-O korrelierte Defekte bekannt<sup>64</sup>.

In Stickstoff- dotierten Czochralski- Kristallen bilden sich NNO- Paare bei Temperaturbehandlungen zwischen 400 und 700°C. Dies führt zur Möglichkeit des Nachweises dieses Defektes über die Entstehung von drei Infrarot- Absorptionslinien bei Raumtemperatur, was standardmäßig zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration im Kristall genutzt wird. Gebildet wird dieser Defekt durch den Einfang von mobilem interstitiellem Sauerstoff durch interstitielle Stickstoffpaare. Über 700°C wird interstitieller Sauerstoff wieder abgespalten<sup>65</sup>.

Der Nachweis des Stickstoffs in derartigen Defekten erfolgt u.a. mit ESR, DLTS und FTIR. In DLTS Messungen an n- Stickstoff- dotiertem Silizium werden drei Defektniveaus bei  $E_c-0,19$  eV (E2),  $E_c-0,23$  eV (E3) und  $E_c-0,42$  eV (T1) gefunden.

Für FTIR Messungen zur Konzentrationsbestimmung wurde eine Temperaturbehandlung von 6 h bei 600°C zur Formung der erwähnten NNO Paare durchgeführt. Die darüber gemessenen Stickstoffkonzentrationen einer Probenserie sind Bild 27 zu entnehmen. Drei Kristalle sind je mit 300 l, 600 l und 2600 l  $\text{NH}_3$  während des Ziehprozesses dotiert<sup>66</sup>.



**Bild 27:** Stickstoff- Konzentration aus FTIR- Messungen nach Temperung bei 600°C, 6 h unter  $\text{N}_2$  - Atmosphäre

Die Nachweismöglichkeit von Stickstoff mittels MD-PICTS soll anhand dieser Probenserie über die konzentrationsabhängigen Veränderungen des Stickstoffgehaltes untersucht werden.

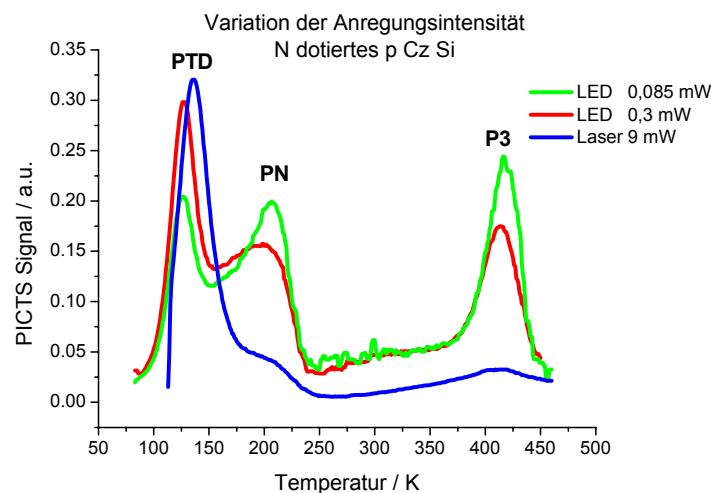


### 9.5.2 Peak Zuordnung und Injektionslevelabhängigkeit

Bild 28 zeigt ein typisches Spektrum eines p dotierten Czochralski Wafers unter verschiedenen Anregungsintensitäten von 85  $\mu\text{W}$  bis 9 mW. Drei Peaks sind klar auflösbar. PTD ist sauerstoffkorreliert und der Gruppe der thermischen Donatoren zugeordnet, wie ausführlich im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurde. Bei hohen Injektionsraten werden einzelne dieser Zentren selektiv in Abhängigkeit ihres Einfangquerschnittes ( $\sigma$ ) und ihrer Konzentration gefüllt, was zu Peakverschiebungen im Vergleich zu geringeren Injektionsraten führt.

PN wurde erstmals in Stickstoff- dotierten Proben detektiert, und ein klarer Zusammenhang mit Stickstoff selbst oder einem korrelierten Komplex ist deshalb naheliegend. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Einfangquerschnitt  $\sigma$  betragen  $E_A = (0,35 \pm 0,1) \text{ eV}$ ,  $\sigma = 8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  bei einem Emissionsmaximum von etwa 205 K. Aufgetragen wurde jeweils ein 20  $\mu\text{s}$  Korrelator.

P3 wird in jeder Messung in dem Stickstoff- dotierten Material gefunden, mit  $E_A = 0,85 - 0,95 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  und einem Emissionsmaximum von 415 K. P3 wurde nach einer Apparaturerweiterung zu höheren Temperaturen hin erstmals systematisch untersucht. Die Existenz eines Defektes in diesem Temperaturbereich ist schon länger bekannt. Der Defekt konnte aber bisher nicht zugeordnet werden. Trotz der hohen Aktivierungsenergie kann nicht von einem Oberflächendefekt ausgegangen werden. Vielfältige Behandlungen der Oberfläche über unterschiedliche Materialien und Messserien hinweg haben nur geringe Auswirkungen auf diesen Defekt.



**Bild 28:** Peak- Intensität einer Probe in Abhängigkeit von der Sättigung der Peaks, 300 l  $\text{NH}_3$  dotiert vom Kristallanfang (Position 4)

Die injektionslevelabhängigen Messungen zeigen sehr deutlich, dass PTD ständig mit Erhöhung der Injektionsrate an Intensität zunimmt und erst bei der hier höchsten Injektionsrate ausreichend gesättigt ist. Dies erlaubt den Rückschluss auf ein in hoher Konzentration vorhandenes Defektzentrum. PN und P3 können jedoch nur bei niedrigen Injektionsraten klar aufgelöst werden und sind bei hohen Injektionsraten nur noch als Schultern sichtbar. Diese Defektzentren sind in geringer Konzentration vorhanden und nur bei niedrigsten Injektionsraten nachweisbar. Im direkten Vergleich ist ersichtlich, dass PN eine höhere Konzentration als P3 aufweist. Aufgrund eines Unterschiedes in  $\sigma$  von etwa vier Größenordnungen sind beide Peaks mit ähnlichen Peakhöhen und Sättigungsverhalten messbar.

Für weitere Messungen an dieser Serie wurde eine Anregungsintensität von 300  $\mu\text{W}$  als optimal gewählt. Die Beleuchtungsfläche hatte einen Durchmesser von 8 mm.

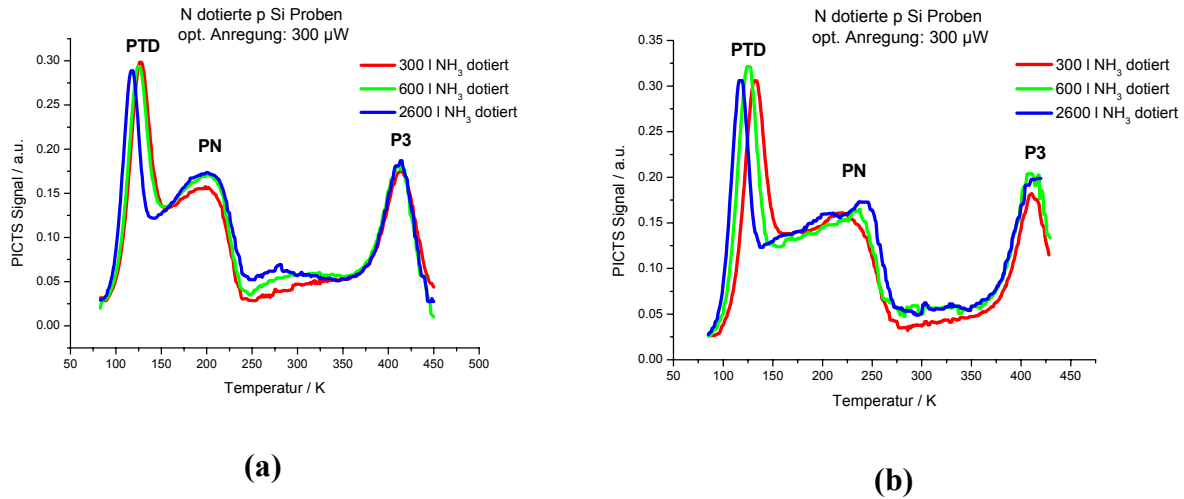
Die Proben sind 1,8 mm dick, wurden mit einer Pulslänge von 300  $\mu\text{s}$ , einer Transientenlänge von 2000  $\mu\text{s}$  und einer Anregungswellenlänge von 950 nm untersucht.

### 9.5.3 Dotierlevelvariation

Im Vergleich von drei Kristallen zeigt Wafer Nummer 4 (Bild 29a), in Bezug zum Kristallanfang und bei einer Waferdicke von 1,8 mm, für den Peak PTD eine Temperaturverschiebung von etwa 10 K für den am höchsten dotierten Kristall. Dies bestätigt aus der Literatur bekannte Wechselwirkungen von Stickstoff mit thermischen Donatoren.

Anhand des PN Peaks ist eine Intensitätserhöhung mit steigendem Dotierstofflevel nachweisbar. Jedoch ist keine Proportionalität zwischen dem MD-PICTS- Peak und der mit FTIR ermittelten Stickstoff- Konzentrationen im Kristall zu erkennen. Da sich die dabei nachgewiesenen NNO- Paare aus  $\text{N}_i\text{-N}_i$  bilden, handelt es sich bei PN wahrscheinlich nicht um  $\text{N}_i\text{-N}_i$ . Die Aktivierungsenergie entspricht innerhalb der Fehlergrenzen sowohl dem Donator- als auch Akzeptorniveau des substitutionellen Stickstoffs ( $\text{N}_s$ ). Trotz höherer Stickstoffkonzentration im Float Zone- Material wird der PN- Peak dort nicht gemessen, was für einen Defekt aus der N-O- Gruppe spricht. Es ist ersichtlich, dass für den hier vorliegenden Defekt ein Sättigungsverhalten vorliegt. Die Defektkonzentration muss durch andere Prozesse limitiert werden.

P3 ist unabhängig von der Stickstoffkonzentration. Zwischen PN und P3 im Bereich von 300 K ist noch ansatzweise ein weiterer Peak zu erkennen, welcher jedoch nicht aufgelöst werden kann und PD in diesem Temperaturbereich erwarten lässt.



**Bild 29:** Unterschiedliche Stickstoff Dotierstoffkonzentrationen an drei Kristallen jeweils am Kristallanfang Position 4 (a) und Position 14 (b)

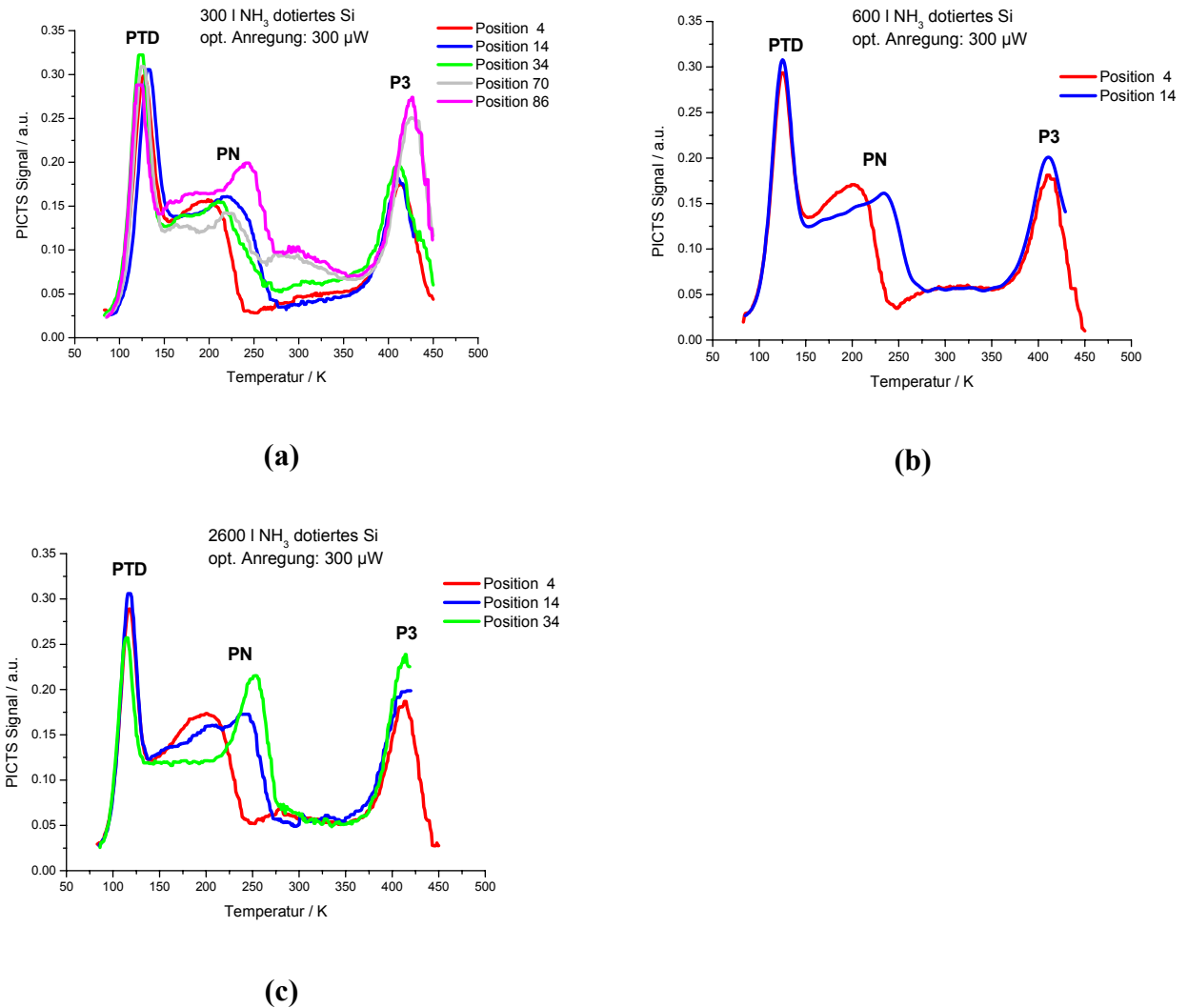
Wafer Nummer 14 in Bild 29b zeigt eine Aufspaltung des PN- Peaks bei höheren Dotierstoffkonzentrationen. Die Peaklage wird zu höheren Temperaturen verschoben, mit einer zunehmend größeren Verschiebung in axialer Richtung.

#### 9.5.4 Axiale Abhängigkeit

In Bild 30 sind jeweils die axialen Abhängigkeiten der Peaklagen von drei unterschiedlich dotierten Si- Kristallen dargestellt. Peak PTD ist, außer im niedrigsten dotierten Kristall (Bild 30a), nicht temperaturverschoben. Im 300 l  $\text{NH}_3$  dotierten Kristall liegt PTD im Bereich von 123 bis 132 K. Es ist eine Tendenz zur Verschiebung der Peaklage zu tieferen Temperaturen mit fortschreitender Kristalllänge zu erkennen. Die 600 und 2600 l  $\text{NH}_3$  dotierten Kristalle zeigen den Peak bei 125 bzw. 117 K ohne axiale Temperaturverschiebung. Der Stickstoff korrelierte PN- Peak ist in axialer Richtung deutlich Temperatur- verschoben. Die Verschiebung ist mit höherem Dotierlevel deutlich stärker. Die Peaks sind außerdem mit höherer Stickstoff- Dotierkonzentration schärfer ausgeprägt.

P3 nimmt in der Konzentration in axialer Richtung zu. Der Wafer auf Position 70 im 300 l  $\text{NH}_3$  - dotierten Kristall zeigt die Konzentrationszunahme und eine geringe Temperaturverschiebung am deutlichsten. Dies deutet auf einen Defekt mit einem

Segregationskoeffizienten von  $k > 1$  hin. Bei den anderen Proben standen Wafer aus den Kristallendlagen zur Korrelation nicht zur Verfügung. Eine genauere Bestimmung des Segregationskoeffizienten für P3 aus derartigen MD- PICTS Messungen könnte ein Ansatz zur Identifizierung dieses Defektes sein.



**Bild 30:** MD-PICTS Spektrum in Abhängigkeit von der Kristallposition an drei unterschiedlich Stickstoff-dotierten Kristallen

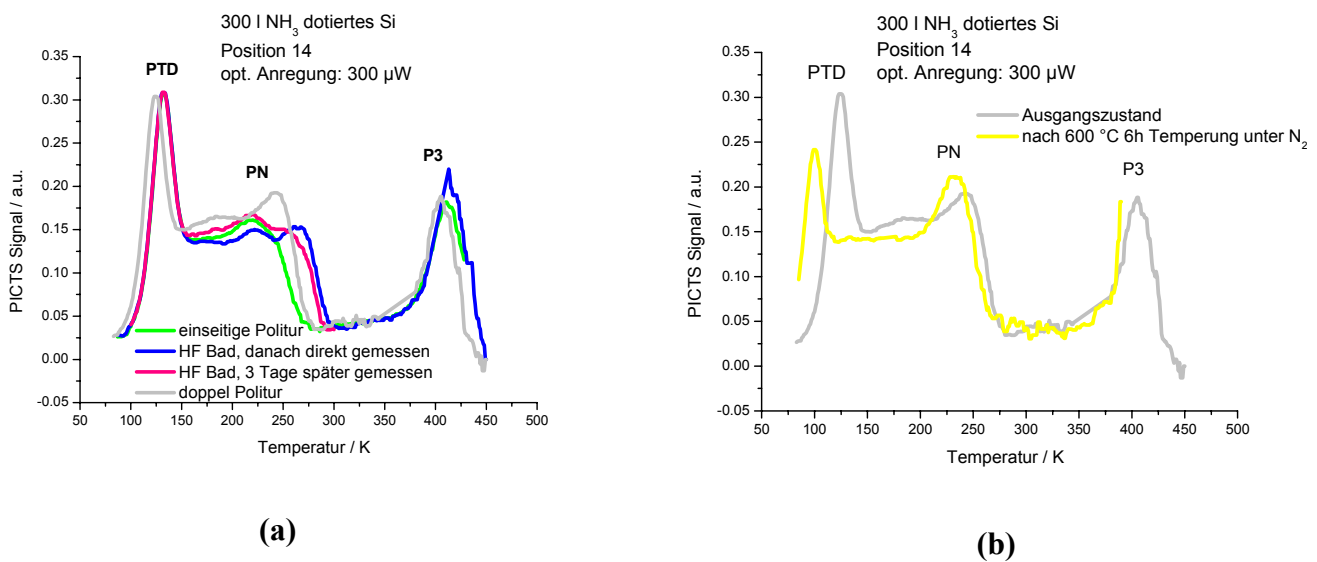
### 9.5.5 Oberflächendefekte und Temperaturbehandlung

Bild 31a zeigt eine Probe, welche unterschiedlichen mechanischen und chemischen Oberflächenbehandlungen ausgesetzt wurde. Eine systematische Untersuchung von elektrisch aktiven Grenz- und Oberflächendefekten bietet sich mittels MD- PICTS an. Dies ist für eine Reihe von Fragestellungen hinsichtlich der Prozessführung und der atomaren Identifizierung derartiger Defekte für zukünftige Projekte denkbar.

Mechanische Oberflächenbehandlungen wie ein und zweiseitiges Polieren führen zur geringfügigen Verschiebung des PTDs zu tieferen Temperaturen.

Je nach Oberflächenbehandlung sind am PN- Peak zu höheren Temperaturen hin „Schultern“ erkennbar. Dabei handelt es sich vermutlich um Oberflächendefekte. Diese Tatsache wird durch die Alterungserscheinungen bestätigt, wenn man eine Probe nach einem HF- Bad sofort und nach drei Tagen untersucht. Die so genannte Schulter ist nach drei Tagen weniger intensiv vorhanden. Es ist nicht auszuschließen, dass sich PN in seiner elektrischen Signatur von Grund auf als ein aus mehreren Defekten zusammengesetztes Gebilde erweist.

P3 ist weitgehend unabhängig von jeder Oberflächenbehandlung.



**Bild 31:** MD-PICTS Spektrum an unterschiedlich oberflächenbehandelten Proben (a), nach Tempering (b)

Für FTIR Messungen wurden die Proben der bereits erwähnten Temperaturbehandlung unterzogen. Bild 31b zeigt die dadurch verursachten Änderungen im Defektspektrum. Dargestellt wurde aus dem 300 l NH<sub>3</sub> dotierten Kristall die Probe von Position 14. Da die mittels FTIR nachgewiesenen NNO- Zentren durch die Tempering aus interstitiellen Stickstoffpaaren gebildet werden und der PN- Peak sich nach der Tempering nicht verändert, handelt es sich nicht um interstitiellen Stickstoff. Dies unterstützt die These, dass es sich bei PN um N-O Paare handelt. Zur endgültigen Klärung sind weitere Korrelationen mit FTIR Messungen an N-O Paaren notwendig.

Im Float Zone gezogenen Material, welches sowohl Stickstoffkonzentrationen bis nahe an die Löslichkeitsgrenze als auch Vakanzen in höherer Anzahl als Czochralski- Silizium aufweist, ist der PN- Defekt nicht nachweisbar. Dies ist ein weiteres Argument für die Zuordnung von

---

PN zu Stickstoff-Sauerstoff Paaren und gegen die These, es könnte sich um substitutionellen Stickstoff handeln.

### 9.5.6 Zusammenfassung

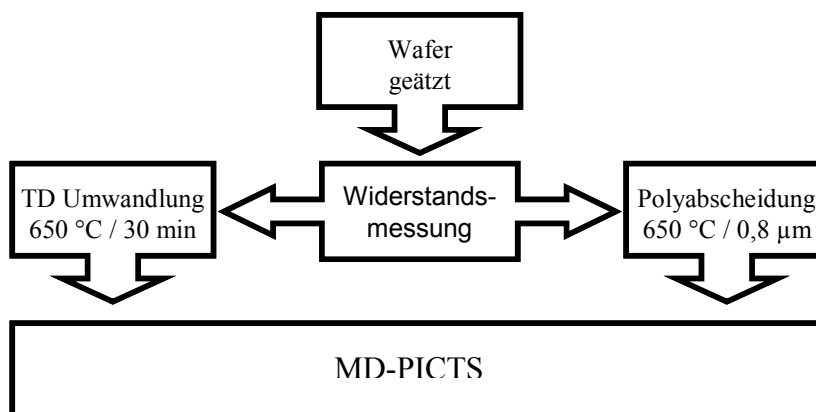
Stickstoffdotierte Proben zeigen in MD-PICTS- Spektren einen bisher nicht nachweisbaren Defekt PN mit  $E_A = (0,35 \pm 0,1) \text{ eV}$  und  $\sigma = 8 * 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Die Konzentration ist sehr klein. Der Defekt kann bereits durch Injektionsraten von  $< 100 \text{ } \mu\text{W}$  auf einer Fläche mit 8 mm Durchmesser abgesättigt werden. Es wird postuliert, dass es sich um substitutionellen Stickstoff oder N-O Komplexe handeln könnte. Unterschiede im N- Gehalt der Probe sind messbar. Allerdings sind die Peakhöhen nicht proportional zur Stickstoffkonzentration im Kristall. In axialer Kristallrichtung kommt es zu einer Verschiebung des PN- Defektes zu höheren Temperaturen in Richtung Kristallende. Diese Verschiebung ist umso stärker, je höher dotiert der Kristall ist. Eine Temperaturbehandlung zur Formung von NNO- Paaren zerstört den Defekt nicht. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem an PN beteiligten Stickstoff nicht um interstitielle Stickstoffpaare handelt.

## 9.6 Float Zone Silizium

Während des Herstellungsprozesses von Wafern werden diese unterschiedlichen Temperaturprozessen ausgesetzt. Gegenstand der Untersuchung ist die Fragestellung, ob derartige Prozesse Einfluss auf das Defektinventar des Materials haben.

### 9.6.1 Probenvorbereitung

Float Zone und Czochralski Silizium unterscheiden sich hinsichtlich der Versetzungsdichte und des Sauerstoffgehaltes, welcher im Czochralski- Material um drei bis vier Größenordnungen über dem im Float Zone- Material liegt. Im Float Zone- Silizium wird standardmäßig mittels eines Temperaturschrittes eine Polyschicht abgeschieden, welche als Getterschicht dient. Ein vergleichbarer Temperaturschritt wird im Czochralski- Material angewandt, um thermische Donatoren (TD) umzuwandeln. Die Anwendung beider Methoden am selben Material erlaubt Rückschlüsse, ob Defekte im Bulk oder an der Oberfläche zu suchen sind. Bei der thermischen Donator- Ausheilung bleibt die Oberfläche der Wafer unverändert. Bei der Polyabscheidung wird eine Schicht mit entsprechenden Interfacedefekten aufgebracht. Beide Temperaturbehandlungen werden an p- dotiertem Czochralski und an n- und p- Float Zone- Proben durchgeführt. Von den p dotierten Float Zone Proben werden Wafer vom Kristallanfang und -ende untersucht (Bild 32).

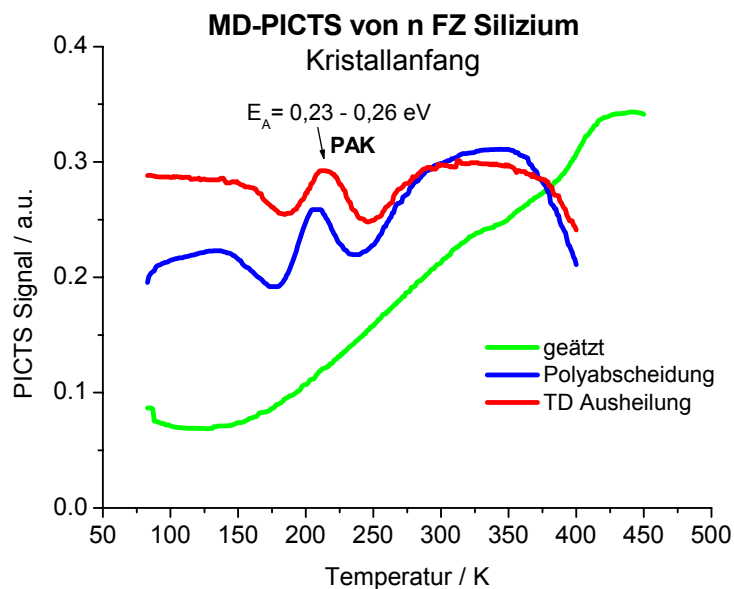


**Bild 32:** Probenbehandlung

### 9.6.2 MD-PICTS Messungen an Float Zone Silizium

Die MD-PICTS Messungen wurden mit 950 nm LED Anregung durchgeführt. Dabei betrug die optische Leistung 130  $\mu\text{W}$ . Die Pulse haben eine Länge von 300  $\mu\text{s}$ , die beleuchtete Fläche hat einen Durchmesser von 8 mm.

Im n dotiertem Float Zone Material ist nach dem Ätzen mit den verwendeten Temperatur- und Anregungsbedingungen kein ausgeprägtes Defektniveau zu identifizieren. Nach beiden Temperaturschritten ist ein Niveau, welches kurz über 200 K sein Emissionsmaximum hat, nachweisbar, siehe Bild 33. Die Aktivierungsenergie liegt im Bereich  $E_A = 0,23 - 0,26 \text{ eV}$ , mit einem Einfangquerschnitt  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Damit ist der Nachweis eines durch Temperaturbehandlung verursachten Defektes erfolgt. Es wird vermutet, dass es sich im n-Material um einen Akzeptor handelt, welcher flache Donatoren kompensiert. Der Defekt PAK ist nach der thermischen- Donator- Ausheilung mit geringfügig höherer Konzentration vorhanden. Bisher konnte mit anderen Methoden in keinem Material ein derartiger Defekt nachgewiesen werden.

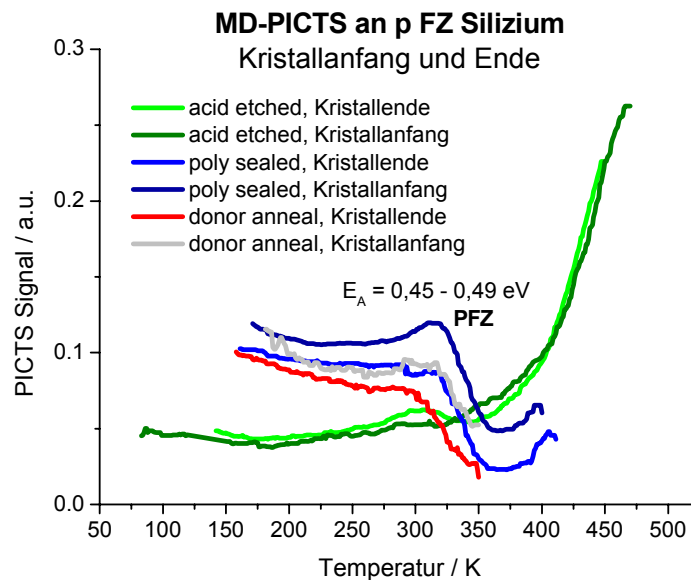


**Bild 33:** MD-PICTS an n- dotiertem Float Zone- Silizium mit unterschiedlicher Temperaturbehandlung

Im p- FZ- Material wurden Proben aus dem Kristallanfang und -ende untersucht, Bild 34. Vor der Temperaturbehandlung ist nur am Kristallende ein Peakansatz bei etwa 300 K zu erkennen. Nach beiden Temperaturbehandlungen bildet sich eine klar ausgeprägte Schulter



bei  $T > 300$  K. Dabei handelt es sich offensichtlich um einen Defekt, welcher bei höherer Konzentration als klarer Peak mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,45 - 0,49$  eV auflösbar ist. Dieser Peak PFZ ist eindeutig auf eine Temperaturbehandlung im FZ- Material zurück zu führen. Bei einer vorhergehenden Untersuchung mit ähnlichem Material ( $\rho = 100-200 \Omega\text{cm}$ , p dotiert) wurde PFZ nach einer thermischen Behandlung von  $700^\circ\text{C}$ , 1h mit einer vielfach höheren Konzentration und einem Einfangquerschnitt von  $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  nachgewiesen. Der Peak ist nach der Temperaturbehandlung am Kristallanfang stärker ausgeprägt als am Kristallende und nach der Polyabscheidung in höherer Konzentration vorhanden als nach der thermischen Donator- Ausheilung.



**Bild 34:** MD-PICTS an p- dotiertem Float Zone- Silizium mit unterschiedlicher Temperaturbehandlung

Es ist unwahrscheinlich, dass es sich sowohl im n- als auch p- dotierten Float Zone- Silizium um Oberflächendefekte handelt, da die Defekte sowohl nach der oberflächenverändernden Polyabscheidung als auch nach der oberflächenneutralen thermischen Behandlung nachweisbar sind. Eine Korrelation des Defektes im p- dotierten Float Zone- Material mit in Czochralski- Material gefundenen Defekten im selben Temperaturbereich ergibt keine Übereinstimmung. Es handelt sich um verschiedene Zentren. Eine eindeutige Zuordnung des Defektes ist bisher nicht möglich und bedarf weiterführender Untersuchungen. Ein in p- dotiertem Float Zone- Material entstehender Akzeptorzustand, analog zu dem im n- dotierten Float Zone- Silizium, kann bei Temperaturbehandlung von 1h,  $700^\circ\text{C}$  mit  $E_A = 0,25$  eV nachgewiesen werden. In den vorliegenden Proben ist PAK aufgrund der zeitlich und absolut

zu kleinen Temperaturbehandlung entweder in zu geringer Konzentration vorhanden, oder am Kompensationsmechanismus beteiligte Defekte füllen PAK weitgehend auf.

### **9.6.3 Diskussion**

Es sind zwei Defekte mittels MD-PICTS messbar. In n- dotiertem Float Zone Material kann ein tiefer Akzeptor nachgewiesen werden, der durch thermische Behandlung entsteht. Die MD-PICTS Messungen im p- dotierten Float Zone- Material zeigen einen so genannten PFZ- Defekt, welcher am Kristallanfang und nach der thermischen Behandlung mit stärkerer Konzentration vorhanden ist als am Kristallende oder nach der Polyabscheidung. Ein weiterer Defekt kann in vergleichbarem p- Material bei längerer Behandlung bei höheren Temperaturen gefunden werden. Aufgrund der Lage und der Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,25 \text{ eV}$  wird vermutet, dass es sich um den selben Defekt (PAK) wie im n- dotierten Float Zone Silizium handelt. PAK muss in vorliegenden Messungen auch nicht nachweisbar sein, wenn er entweder beispielsweise über ein Kompensationsmodell vollständig gefüllt ist oder selbst erst temperaturbedingt gebildet wird.

## 9.7 Metallkontamination

Die Problematik der Untersuchung der Eigenschaften und des Nachweises von Metallen in Halbleitern ist ständiger Gegenstand der Bemühungen in der Halbleiterindustrie. Ziel ist sowohl die Reduzierung von Metallen als auch die gezielte Nutzung gewünschter Eigenschaften. Notwendig für derartige Optimierungen sind geeignete Nachweisverfahren, die möglichst schnell, selektiv, zerstörungsfrei und hochempfindliche Nachweismöglichkeiten von Metallen in Halbleitern erlauben. Von Interesse sind dabei Metalle, die entweder von Maschinenkomponenten im Fertigungsprozess, von Hilfsstoffen oder aus der Atmosphäre eingebracht werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Nachweismöglichkeiten der Bestandteile des Edelstahls, wie Eisen, Chrom, Kupfer und Nickel, mittels MD-PICTS geprüft. Injektionslevelabhängige Messungen können bei sehr kleinen Injektionsraten durchgeführt werden. Dies erlaubt Aussagen über Defektwirksamkeit und Defektverhalten bei Injektionsraten, die nahe am realen Arbeitsbereich der Halbleiterbauelemente liegen.

### 9.7.1 Spin-on-Kontamination

Eine gezielte Metallkontamination erfolgt über das Spin-on-Verfahren durch Aufschleudern einer angesäuerten Metallsalzlösung auf die Oberfläche. Anschließend wird das Metall bei 950°C 20 min eingetrieben. Dabei bildet sich ein 20 nm dickes thermisches Oxid, welches als Oberflächenpassivierung dient. Die Kontaminationshöhe bei 0,6 % Salpetersäure und 3500 Upm Abschleudergeschwindigkeit kann beschrieben werden nach<sup>67</sup>:

$$[Me]_{\text{Oberfläche}} = \frac{[Me]_{\text{Lösung}}}{M[Me]} * 6.2 * 10^{16} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2} * \frac{L}{\text{mol}} \quad [9.1]$$

Unter Verwendung von 1 bis 1000 ppb Metalllösung ergeben sich Oberflächenkontaminationshöhen von  $1 * 10^9$  bis  $1 * 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>, die Volumenkontaminationen von rund  $2 * 10$  bis  $2 * 13$  at/cm<sup>3</sup> entsprechen.

### 9.7.2 Eisen-Bor und Chrom-Bor Paar Spaltung

Chrom und Eisen haben die Fähigkeit der Paarbildung mit Bor in p- dotiertem Silizium. Die Injektionslevelabhängigkeit der Lebensdauer des Rekombinationsverhaltens von Eisen-Bor-Paaren ist außerordentlich schwach im Vergleich zu anderen Verunreinigungen. Es ist bekannt, dass Eisen-Bor Paare durch Temperaturbehandlung oder Beleuchtung dissoziiert werden können. Hierfür wurde in den folgenden Experimenten eine 1500 W Blitzlampe verwendet. Das Erreichen der annähernd vollständigen Dissoziation ist mit 10 Blitzen garantiert. Daraus entstehendes interstitielles Eisen ( $\text{Fe}_i$ ) zeigt eine wesentlich stärkere Injektionslevelabhängigkeit der Träger- Lebensdauer. Ein charakteristischer Kreuzungspunkt liegt bei Injektionsraten von etwa  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , wie sowohl experimentell als auch rechnerisch von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt werden konnte<sup>68,69</sup>.

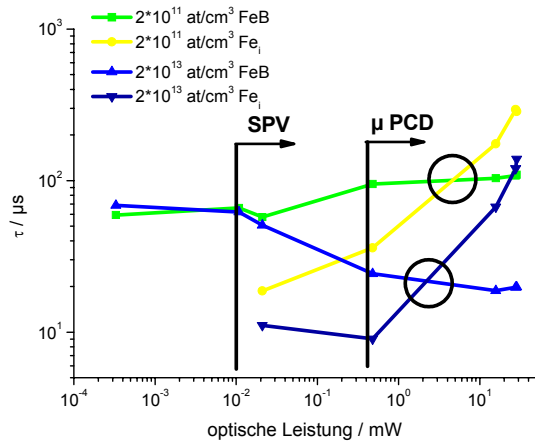
Chrom-Bor kann nicht durch Beleuchtung dissoziiert werden, für die Separation ist eine Wärmebehandlung von z.B. 10 min bei 200°C notwendig. Interstitielles Chrom ist ein wesentlich effektiveres Rekombinationszentrum als Chrom-Bor Paare.

### 9.7.3 Überschussladungsträgerdichte

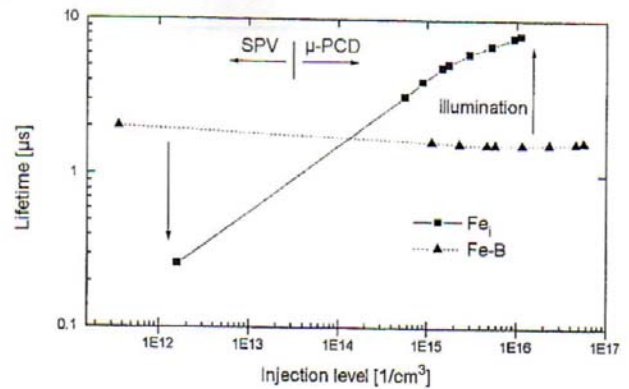
Es ist bekannt, dass Rekombinationsraten bekannter Rekombinationszentren abhängig von der Überschussladungsträgerdichte sind. Diese kann aus Injektionsrate bzw. optischer Leistung und der beleuchteten Fläche berechnet werden. Für die Berechnung der Ladungsträgerdichte im dreidimensionalen Raum werden verschiedene Annahmen getroffen, z.B. wird die laterale Diffusion aus dem Lichtspot heraus vernachlässigt. Dies ist nur richtig, wenn der Durchmesser des Laserspots größer als die Diffusionslänge ist. Die Lösung der Gleichungen ist nicht trivial, und bei Messungen mit hoher Ortsauflösung und kleinen Injektionsraten treten erhebliche Fehler auf. Deshalb wird auf Berechnungen verzichtet und der direkte Vergleich im Verhältnis zu anderen Verfahren zur Bestimmung der Injektionsraten gewählt.

Die Laseranregungsstärke wurde mittels eines optischen Dämpfers über mehr als fünf Größenordnungen variiert. Es wurden von unterschiedlich kontaminierten Wafern bei jeder Injektionsrate jeweils der Mittelwert aus 25 Punkten aufgetragen. Bild 35a zeigt den charakteristischen Kreuzungspunkt der Lebensdauer in Abhängigkeit der optischen Leistung zwischen B- dotierten unterschiedlich Eisen- kontaminierten Proben vor und nach Beleuchtung. Dieser Punkt kann einem Injektionslevel von  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  gleich gesetzt werden.

Damit ist ersichtlich, dass mit MDP wenigstens noch mit vier Größenordnungen niedrigerem Injektionslevel gemessen werden kann. Ein Vergleich mit herkömmlichen Messmethoden (Bild 35b) zeigt die unteren Grenzen des möglichen Injektionslevels von  $\mu$ -PCD und SPV. Diese Grenzen werden mit MDP um zwei Größenordnungen unterschritten.



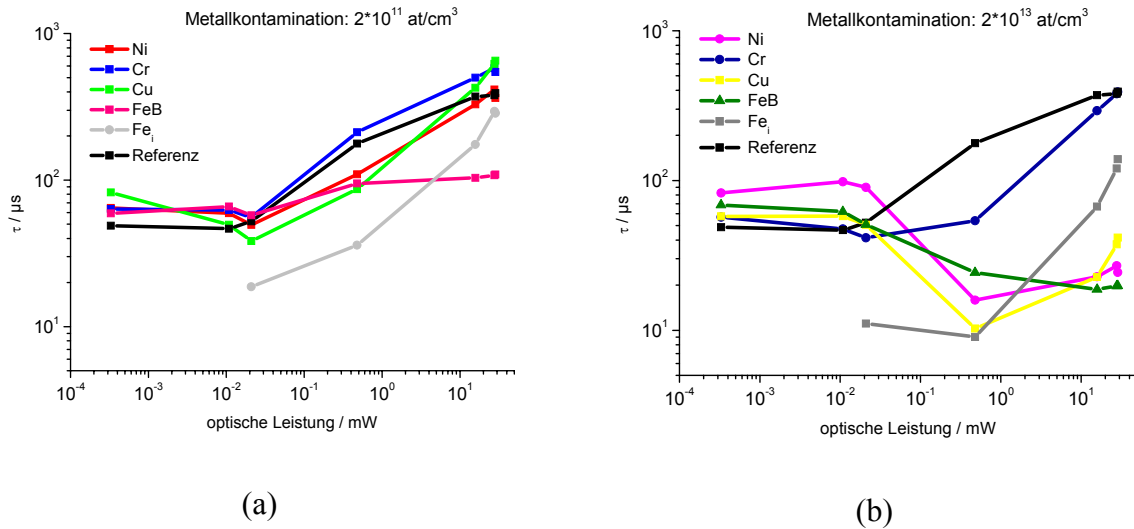
(a)



(b)

**Bild 35:** Injektionslevelabhängige Messungen vor und nach Eisen-Bor Paar- Spaltung mit MDP (a), mit  $\mu$ -PCD und SPV (b)<sup>70</sup>

Bei sehr kleinen Injektionsraten wird die Lebensdauer massgeblich von Defekten bestimmt. Es kann nicht zwischen einer freien Lebensdauer und der Reemission aus Defekten unterschieden werden. Alle Ladungsträger werden getrappt, und die zu bestimmende Lebensdauer aus dem Abfall der Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit der Reemission und Konzentration der Defekte ist wesentlich länger. Sowohl ein Absättigen der Defekte mit Gleichlicht als auch temperaturabhängige Messungen liefern aufgrund der Lebensdauerabhängigkeit von beiden Größen keine belastbaren Ergebnisse.



**Bild 36:** Injektionslevelabhängige Lebensdauerermessungen an unterschiedlich metallkontaminierten p-dotierten Silizium-Proben

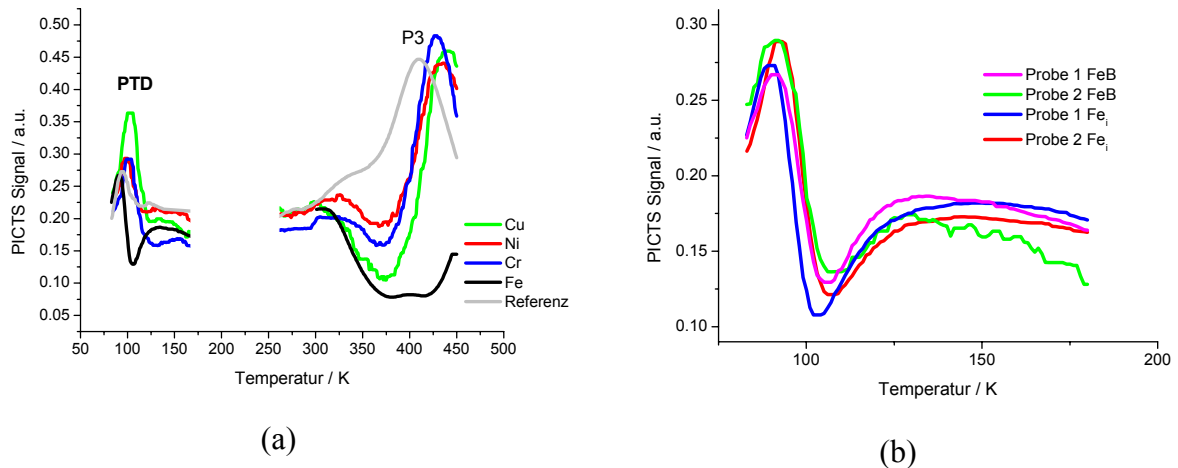
Bild 36 zeigt die Injektionslevelabhängigkeit der Lebensdauer von  $2 \cdot 10^{11}$  bis  $2 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>3</sup> metallkontaminierter Proben. Bei niedrigen Injektionsraten übersteigt die Lebensdauer aufgrund des Einfangs aller freien Ladungsträger in Haftstellen die Werte der Referenzprobe. Lebensdauern bei derartig niedrigen Injektionsraten konnten bisher mit anderen Methoden nicht gemessen werden. SPV Messungen bei kleinen Injektionsraten kennen derartige Probleme nicht, da nicht zwischen freien und getrapten Ladungsträgern unterschieden werden kann.

Bei optischen Leistungen über 10 μW zeigen die Kurven metallcharakteristische Anstiege. Gering Kupfer- wie Chrom- kontaminierte Proben zeigen höhere Lebensdauern als die Referenzprobe. Für Kupfer wird dies bei höheren Injektionsraten in der Literatur bestätigt. Für  $2 \cdot 10^{13}$  at/cm<sup>3</sup> kontaminierte Proben zeigt Chrom den geringsten Einfluss auf die Lebensdauer.

#### 9.7.4 MD-PICTS an metallkontaminierten Proben

MD-PICTS Messungen an mehreren Serien unterschiedlich metallkontaminierter p- und n-dotierter Siliziumproben führten zu keinen metallspezifischen Peaks. Eine Reihe nicht systematischer Änderungen in den Spektren geben Hinweise auf die Bildung von Defekten, die metallkorreliert sind.

Mehrere sowohl ein- als auch multikristalline Proben mit Verdacht auf Fe- Kontamination zeigen ein klar ausgeprägtes Minimum zu höheren Temperaturen neben PTD (Bild 37a). Untersuchungen vor und nach Eisen-Bor- Paar Spaltung zeigen eine Verschiebung um 2 K zu tieferen Temperaturen. Gleichzeitig wird das Minimum tiefer (Bild 37b). Es kann sich nicht um Eisen-Bor oder interstitielles Eisen handeln, da die Unterschiede aufgrund der fast vollständigen Spaltung stärker ausgeprägt sein müssten. Es handelt sich vermutlich um einen Eisen korrelierten Komplex.



**Bild 37:** MD-PICTS Messungen an  $2 \cdot 10^{11}$  Atome/cm<sup>3</sup> Metall- kontaminierten Proben (a), Einfluss der Eisen-Bor- Paar Spaltung auf die Peaklage (b)

Das Problem bei der Messung von Rekombinationszentren, insbesondere von Metallen ist die nicht hinreichende Besetzung der Defektniveaus. Ladungsträger rekombinieren schneller, als sie aus Rekombinationszentren zurück ins Band reemittiert werden. Problematisch ist außerdem die Detektion von lebensdauerbestimmenden Zentren, da kein Beitrag zum Defektanteil der Transiente vorhanden ist. Versuche, dieses Problem durch stärkere Rekombinationszentren wie Gold- Dotierung in Eisen- kontaminierten Proben zu beheben, schlugen fehl.

## **9.8 Photovoltaik Silizium**

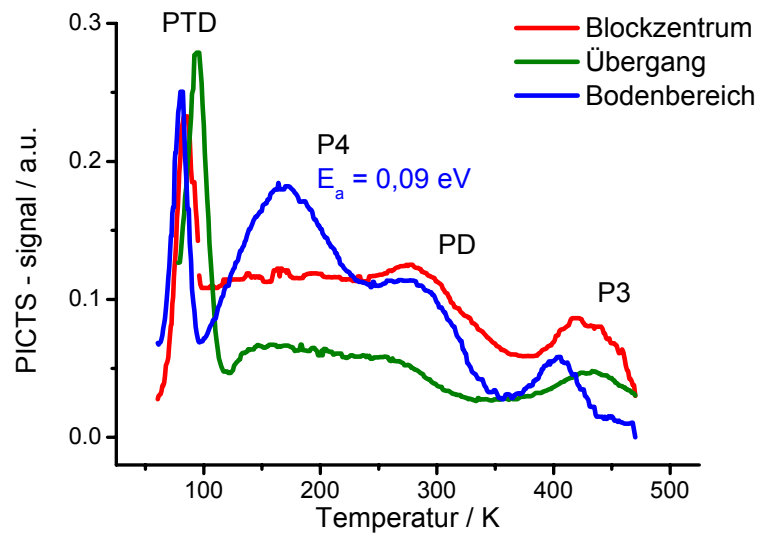
Materialoptimierung und Defektzuordnung sind besonders effizient, wenn man eine breite Palette an Ausgangsmaterial zur Verfügung hat und die Messergebnisse miteinander korrelieren kann. Zusätzlich zu den Messungen an elektronischem Silizium kann MDP und MD-PICTS an Silizium für die Photovoltaikindustrie eingesetzt werden. Dabei ist es möglich, die elektrische Charakterisierung über eine Vielzahl von Prozessschritten hinweg vom as - grown Wafer bis zur fertigen Solarzelle zerstörungsfrei durchzuführen. Hier werden erste Ergebnisse diskutiert. Eine umfassende Bearbeitung relevanter Fragestellungen erfolgt im Moment und wird in separaten Arbeiten veröffentlicht.

### **9.8.1 MD-PICTS an multikristallinem Silizium**

Block gegossenes multikristallines Silizium wurde mittels MD-PICTS untersucht. Es ist bekannt, dass ein mehrere Zentimeter breiter Randbereich mit verminderter Lebensdauer und geringem Wirkungsgrad daraus hergestellter Solarzellen auftritt. Die Ursachen werden seit langem gesucht. Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, einen spezifischen Defekt oder eine Gruppe von Defekten zu identifizieren, welche für die Qualitätsverschlechterung verantwortlich sind. MD-PICTS bietet eine neue Messmethode zur Adressierung derartiger Probleme.

Bild 38 zeigt MD-PICTS Spektren von Wafern unterschiedlicher Positionen im Block. Vom elektronischen Silizium ist bereits der PTD- Peak bei tiefen Temperaturen und PD bekannt. Der PTD- Peak zeigt Unterschiede im Abkühlverhalten in Abhängigkeit von der Position der Wafer im Block („Blockhöhe“) und damit in der Art der vorhandenen thermischen Donatoren. Der Peak P4 wird nur im Bodenbereich eines Siliziumblockes gefunden. Das Emissionsmaximum liegt bei 170 K. Die Position im Block und die Peakbreite deuten auf einen Defektcluster hin.





**Bild 38:** MD-PICTS- Spektren von multikristallinen Silizium Wafern aus unterschiedlichen Blockpositionen, optische Anregung: Infrarot Laser 950 nm, 5,5 mW <sup>71</sup>

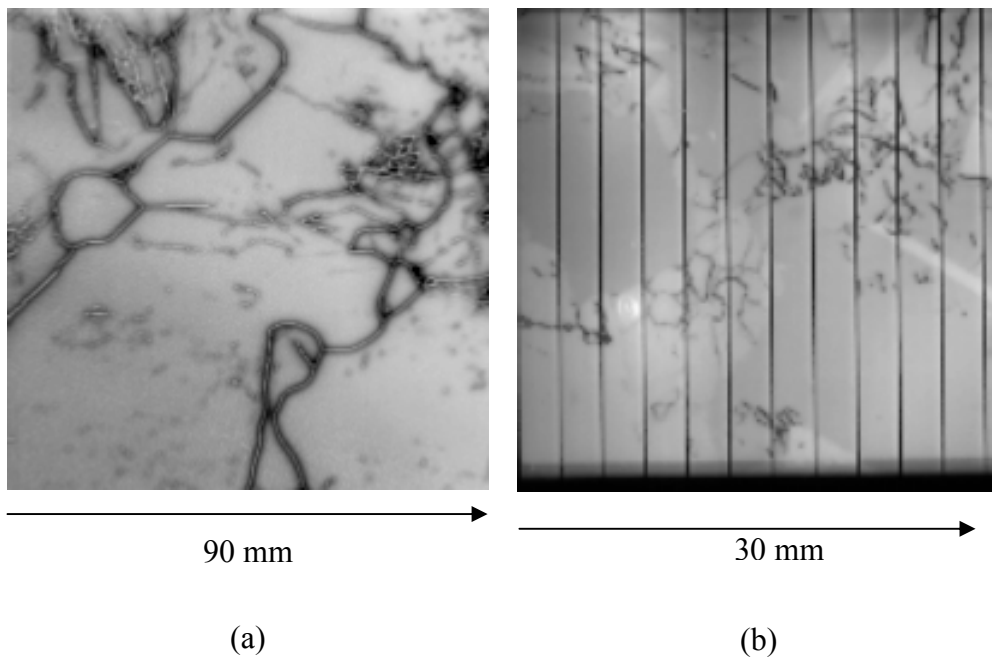
PD wird Defekten in der Nähe von Versetzungen zugeschrieben und wird in diesen Proben nur als Schulter detektiert. P3 ist bereits aus elektronischem Silizium bekannt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich nicht um einen Oberflächendefekt.

In allen vier Defektgruppen gibt es signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Positionen im Block. Welche Defekte nachhaltig die Effizienz der daraus hergestellten Solarzellen beeinflussen, ist noch nicht abschließend geklärt.

### 9.8.2 Prozessübergreifende MDP Messungen an multikristallinem Silizium

MDP Messungen sind an jeder beliebigen Stelle im Herstellungsprozess einer Solarzelle möglich und erlauben eine Verfolgung der elektrischen Eigenschaften derselben Solarzelle vom Block, dem Rohwafer über Dotier- und Nitrierschritte hinweg bis zu den Metallisierungsschritten und der fertigen Solarzelle. Beispielhaft werden hier die Untersuchungen an zwei Prozessschritten vorgestellt.

As - grown Wafer zeigen typische Unterschiede in der Photoleitung und Diffusionslänge. Wafer aus den höherwertigen Bereichen eines Blocks (Bild 39a) sind mit sehr großer Detailtreue messbar. Dabei ist bemerkenswert, dass Strukturen innerhalb von Korngrenzen nachweisbar sind. Entgegen den Erwartungen wird in Korngrenzen eine erhöhte Photoleitung detektiert. Die Ursache hierfür ist noch nicht geklärt. Eine Hypothese ist das Auftreten von gerichteter Photoleitung entlang der Korngrenzen.



**Bild 39:** Diffusionslängentopogramm as- grown multikristalliner Siliziumwafer (a), fertige Solarzelle (b), Injektionsrate etwa 1 Sonne ( $100 \text{ mW/cm}^2$ )

Bild 39b zeigt ein Diffusionslängentopogramm einer fertigen Solarzelle. Vorder- und Rückseitenmetallisierung stören die Messung dabei nicht. Derartige Messmöglichkeiten haben erhebliche praktische Bedeutung, da erstmals in der Photovoltaik über alle Prozessschritte der Solarzellenfertigung hinweg eine elektrische Charakterisierung zerstörungsfrei möglich ist. Dabei ist das hier angeschnittene Forschungsgebiet in rasanter Entwicklung begriffen. Für detaillierte MDP und MD-PICTS Untersuchung an Photovoltaik-Silizium wird auf weiterführende Veröffentlichungen verwiesen. Ziel dieser Arbeit ist eine erste Apparatur- sowie Methodenentwicklung und eine Exploration der Messmöglichkeiten, womit die Grundlage für weiterführende Forschungsvorhaben gelegt wird.

## 9.9 Prozessübergreifende Defektanalytik

Die Defektanalyse bei Injektionsraten, die denen der Arbeitsbedingungen von Bauelementen ähneln, geben Auskunft über die Wirkungsweise relevanter Defekte. Dabei kann es sich um andere Defekte handeln als um diejenigen, welche die Eigenschaften bei höheren Injektionsraten beeinflussen. Im thermodynamischen Nichtgleichgewicht arbeitende Bauelemente sind auf ein effizientes Defektmanagement angewiesen. Beispielsweise kann man die Schaltgeschwindigkeiten von Dioden durch gezielte Kontrolle von Rekombinationszentren beeinflussen. Schnellere Schaltgeschwindigkeiten sind von der Geschwindigkeit der Rekombination von Ladungsträgern in der Sperrzone abhängig. Hingegen verringern Rekombinationszentren in Photodetektoren deren Empfindlichkeit. Haftstellen hingegen wirken sich negativ auf die Driftbeweglichkeit und das  $1/f$  Rauschen von Bauelementen aus.

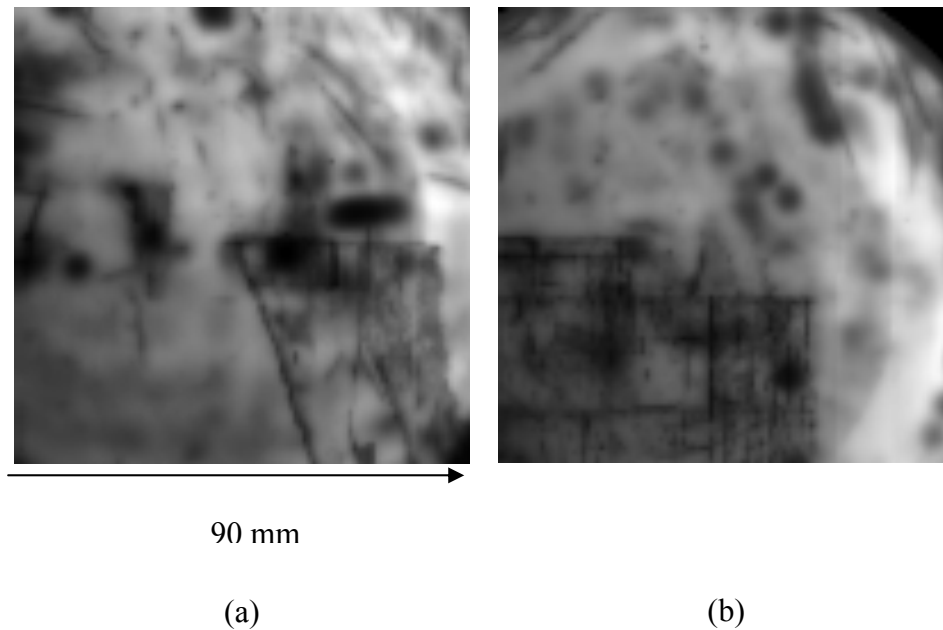
Um mittels MDP und MD-PICTS für derartige Probleme Optimierungsansätze zu erarbeiten, kann auf die Vorteile der zerstörungsfreien Analytik mit hoher Ortsauflösung bei geringen Injektionsraten zurückgegriffen werden. Dies ist eine Herausforderung für die nächsten Jahre, da Wissen über die Rückwirkung von unterschiedlichen Prozessschritten auf Defekte mangels adäquater Messmethoden bisher nicht in ausreichendem Umfang vorhanden ist.

### 9.9.1 Ergebnisse

Untersucht wurden die ersten Prozessschritte anhand von typischen Epitaxie-, Float Zone- und Czochralski- gezogenen Wafern eines Bauelementeherstellers<sup>23</sup>.

Oxidationsschritte an unbehandelten Ausgangswafern zeigen negative Auswirkungen auf die Größe bereits vorhandener Defekte und geben Einblick in einen sehr inhomogenen Bulkbereich. Dabei können sich Bulklebensdauern im Float Zone- Material um bis zu 1,5 Größenordnungen unterscheiden. Im Czochralski- Silizium ist eine Vergrößerung des elektrischen Wirkungsbereiches bestimmter Defekte nach der Oxidation zu messen. Die Wirkungsbereiche der Defekte sind wesentlich weitreichender als die Größe später darauf hergestellter Bauelemente. Die hohe Empfindlichkeit der Messapparatur erlaubt es auch erstmals, Epitaxie Wafer verschiedener Hersteller direkt hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften bei niedrigen Injektionsraten zu vergleichen. Dabei können typische Strukturen

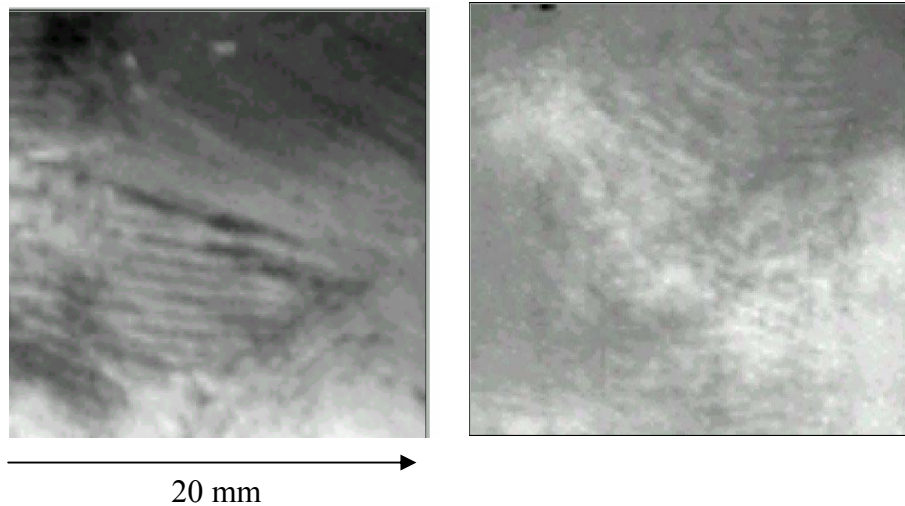
je nach Prozessierungsbedingung analysiert werden. Bild 40 gibt einen beispielhaften Einblick in Photoleitungstopogramme von industriell standardmäßig verwendeten Wafern.



**Bild 40:** Photoleitungstopogramme von Float Zone- (a) und Czochralski- Silizium (b) nach den ersten Oxidationsschritten für die Herstellung analoger Bauelemente.

Die vorher im Wafer sichtbar gemachten Bulk-Inhomogenitäten, welche u.a. auf Beweglichkeitsunterschiede infolge flacher Traps zurückzuführen sind, haben ihren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften im Wafer nach der durchgeführten Oxidation nicht verloren. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch in fertig prozessierten Bauelementen der Einfluss der a priori Qualität des verwendeten Silizium- Materials deutliche Auswirkungen auf die Bauteilausbeute oder auf deren Rauschverhalten hat.

Für eine prozessüberwachende Messtechnik ist es wünschenswert, vielseitige Problemfälle im Produktionsprozess messen zu können. Probleme in der Oberflächenbeschaffenheit konnten an verschiedenen Proben in Form von schlierenartigen Strukturen gemessen werden (Bild 41), deren Ursache vermutlich beim Polieren, Ätzen oder Handling zu suchen ist. Die Photoleitungs- Transienten unterscheiden sich dabei nicht hinsichtlich der Träger-Lebensdauer sondern nur in Bezug auf die Photopulshöhe und damit in Bezug auf die Beweglichkeit.



**Bild 41:** Schlierenartige Strukturen an p- dotiertem Silizium, wie sie typischer Weise durch Probleme bei der Oberflächenbearbeitung entstehen.

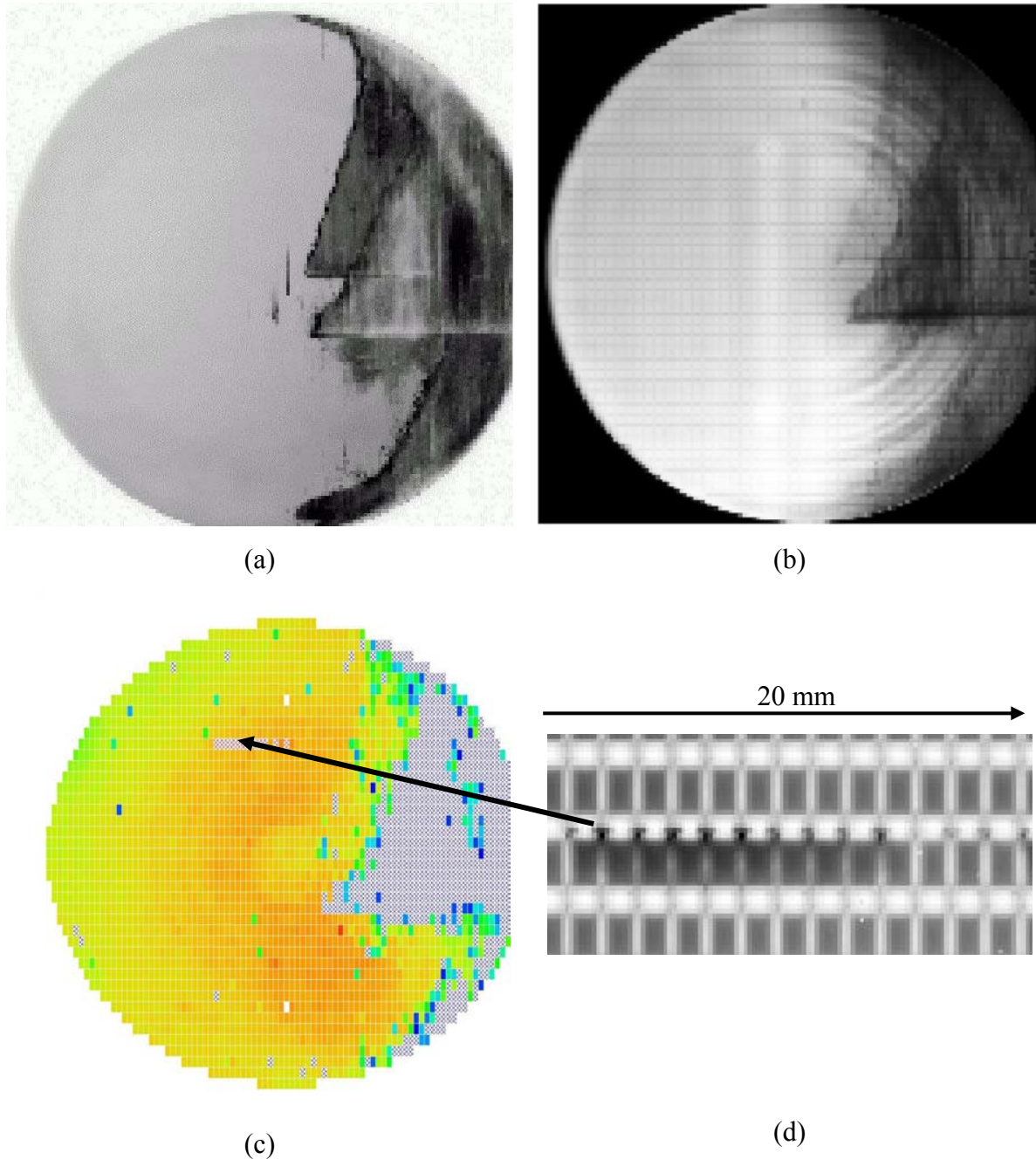
Derartige Inhomogenitäten in der Beweglichkeit waren bisher nicht zerstörungsfrei und topographisch mit solcher Auflösung messbar. Vertiefende Untersuchungen an geeigneten Proben bleiben der Zukunft vorbehalten.

### 9.9.2 Bauteil Auswirkungen

Die neu entwickelten Methoden haben vorher nicht bekannte Inhomogenitäten in qualitativ hochwertigen Wafern sichtbar gemacht. Aber die Kenntnisse über die Art und die Auswirkung der neu entdeckten Defekte sind unzureichend. Insbesondere ist die Identifizierung der mit MDP messbaren Defekte eine noch offene Fragestellung. Wie relevant sind die gemessenen Defekte für die Produkte und sind die Defekte prozessspezifisch nachweisbar? Dies stellt ein großes Arbeitsfeld der nächsten Jahre dar. Immerhin wurde eine Pilotstudie zur prozessbegleitenden Defektuntersuchung in diesem Sinne realisiert. Die Messserie wurde mittels Einzelwaferverfolgung an einem Beispiel aus der Produktionspraxis durchgeführt. Die Wafer wurden nach jedem relevanten Prozessschritt vermessen und zur Weiterbearbeitung in die Produktionslinie eingespeist. Damit kann die Relevanz mit MDP messbarer Defekte auf die Bauteilerausbeute demonstriert werden.

Die Auswirkung von mit MDP messbaren Defekten auf die Eigenschaften der hergestellten Bauelemente wurde anhand einer Pilotstudie an der Produktion von Photodetektoren durchgeführt<sup>72</sup>. Die Inhomogenitäten der elektrischen Eigenschaften in Bild 42a am

Ausgangswafer waren weder dem Lieferanten noch dem Kunden bekannt. Die gemessenen Unterschiede der Photoleitung sind über verschiedene Prozessschritte hinweg messbar, 42b zeigt ein Beispiel nach der Nitridabscheidung an einem strukturierten Wafer. Die vorher gemessenen Defekte in Form der dreieckigen Strukturen sind nach wie vor messbar.



**Bild 42:** Photoleitungstopogramm, n dotierter, unprozessierter 6" Silizium Wafer, optische Anregung: 657 nm, 2,6 mW (a), Photoleitungstopogramm nach Strukturierung und Nitridabscheidung (b), Dunkelstrom Testmessung, 1 V Sperrspannung,  $50^{\circ}\text{C}^{73}$  (c), Photoleitungstopogramm eines Ausschnittes aus einem Bereich mit Prozessfehlern (d)

Bild 42c zeigt den gemessenen Dunkelstrom bei 1 V Sperrspannung an den fertig prozessierten Dioden. Die Unterschiede im Dunkelstrom korrelieren mit den MDP Messungen am Ausgangswafer. Somit ist es möglich, die Eigenschaften der Bauelemente schon am Ausgangswafer vorher zu sagen.

Die mit Pfeil markierte Reihe von Photodetektoren (Bild 42c) zeigen infolge eines Prozessfehlers schlechtere Werte im Dunkelstrom. Bild 42d zeigt einen feinaufgelösten Bereich dieses Gebietes. Die dunklen Bereiche an den Kontakten stellen Gebiete schlechter elektrischer Eigenschaften dar. Dieses Beispiel hat Modellcharakter für viele Bauelemente und Solarzellen. Es konnte gezeigt werden, dass mit MDP bisher nicht messbare Defekte sowohl prozessspezifisch nachweisbar sind, als auch Einfluss auf die Eigenschaften der aus diesen Wafern hergestellten Bauelemente haben.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine Familie neuer kontaktloser Messverfahren zu entwickeln, zu etablieren und Vorteile im Vergleich zu bereits vorhandenen Technologien heraus zu arbeiten. Es wurden mehrere MD-PICTS und MDP Messsysteme entwickelt mit zahlreichen Detailentwicklungen einzelner Komponenten von Messcavities, über Kryostaten bis hin zu Gunn Cavities für die Mikrowellenerzeugung. Die Systeme finden Anwendung an der Schnittstelle zwischen Industrie und Wissenschaft und werden sowohl zur Charakterisierung bisher unzugänglicher Defekte als auch zur industrienahen Materialoptimierung an einer Vielzahl unterschiedlicher Halbleitermaterialien eingesetzt. Das Einsatzgebiet reicht von elektronischem über multikristallines Silizium, epitaktischen Schichten, Indiumphosphid, Galliumarsenid, Siliziumcarbid und Germanium bis hin zu vielfältigen prozessübergreifenden Untersuchungen in der Bauelementherstellung. Je nach zu untersuchendem Material oder Variation der Fragestellung werden die Messsysteme angepasst. Für die nahe Zukunft ist der Einsatz von MDP als inline- Messsystem in der Halbleiterindustrie geplant.

Die entwickelten Messsysteme dienen als Grundlage einer Reihe von Promotions-, Diplom- und Studienarbeiten an unterschiedlichen Materialien. In dieser Arbeit wird eine Auswahl von Charakterisierungsmöglichkeiten an elektronischem Silizium vertiefend dargestellt, um die Grenzen und Möglichkeiten von MDP und MD-PICTS am Beispiel von Silizium zu evaluieren.

Es wurde gezeigt, dass MDP die Möglichkeit bietet mit hoher Auflösung bei niedrigen Injektionsraten bisher nicht visualisierbare Strukturen aufzulösen und hinsichtlich der Lebensdauer-, Diffusionslängen-, Beweglichkeits- und Defektunterschiede innerhalb einer Messung zu topographieren. Damit steht erstmals ein Verfahren zur Verfügung, Unterschiede in der Beweglichkeit orts aufgelöst messen zu können. Besonders hervor zu heben sind aufgrund der hohen Empfindlichkeit die elektrischen Charakterisierungsmöglichkeiten eines breiten Spektrums unterschiedlicher epitaktischer Schichten. An p- dotierten Siliziumschichten ist der Eisennachweis durch injektionslevelabhängige Messungen vor und nach Eisen-Bor Paar Spaltung gelungen.

Eine Pilotstudie zur prozessverfolgenden Defektanalytik wurde anhand von Diodenstrukturen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass am Ausgangswafer mit MDP messbare elektrische



Inhomogenitäten signifikante Auswirkungen auf die Eigenschaften daraus hergestellter Bauelemente haben.

MD-PICTS bietet die Möglichkeit, bisher nicht zugängliche Defekte nachweisen zu können. Dies liegt neben der bisher nicht erreichten Messempfindlichkeit auch an sich von DLTS klar unterscheidenden Defektbesetzungsmechanismen über die Bänder statt durch Verschiebung einer Raumladungszone. Damit ist der Defekt- Nachweis weitgehend unabhängig von der Lage des Fermi-niveaus. Für spätere Materialoptimierungen ist es notwendig, die neu zu messenden Defekte zu identifizieren und zu systematisieren.

Mittelpunkt der MD-PICTS Untersuchungen waren eine breite Palette unterschiedlichster Einzelwafer und mehrere Messserien, an denen eine Reihe typischer, bisher teilweise nicht messbarer Defekte nachgewiesen wurden. Erstmals ist die elektrische Messung und Identifizierung des thermischen Donators (PTD) an p- dotiertem Silizium gelungen. Es wird vorgeschlagen, dass durch Temperaturbehandlung über 600°C keine Zerstörung sondern eine Transformation von einem elektrisch aktiven Doppeldonor zu einem elektrisch inaktiven Trappzustand erfolgt. Erst über 900°C wird dieser Defekt zerstört. In dem hier untersuchten Temperaturbereich gibt es kaum Methoden zur Verfolgung der Eigenschaften von Sauerstoff-korrelierten Defekten in Silizium.

Die Veränderung eines weiteren Defektzentrums (PD) wurde über verschiedene Temperschritte hinweg untersucht. Über die Korrelation mit Photolumineszenz- Messungen konnte PD den dort bekannten D1- und D2- Defektbanden zugeordnet werden, die verschiedenen Defekten im Umfeld von Versetzungen entsprechen.

An Stickstoff- kontaminierten Proben wurde ein Defekt PN nachgewiesen. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Stickstoff-Sauerstoff Komplex oder mit geringerer Wahrscheinlichkeit um substitutionellen Stickstoff. Das Emissionsmaximum verschiebt sich mit absolut steigender Stickstoffkonzentration und über die Kristalllänge hinweg zu höheren Temperaturen. Es ist ein Sättigungsverhalten der Peakintensität bei steigender N- Konzentration zu beobachten.

An Float Zone Silizium wurde die Entstehung bisher unbekannter Defektniveaus infolge thermischer Behandlung untersucht. Es konnte bei n- dotiertem Material ein Akzeptorzustand nachgewiesen werden. Ein derartiger Nachweis in p- dotiertem Silizium ist bei höheren Temperaturbehandlungen gelungen.

In MD-PICTS Spektren kann sowohl zwischen Bulk als auch Oberflächendefekten unterschieden werden<sup>74</sup>. Ein bisher nicht zuzuordnender Defekt P3 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Bulk Defekt trotz hoher Aktivierungsenergie von fast 1 eV.

Die Grenzen von MD-PICTS sind beim direkten Nachweis von Kohlenstoff und Metallverunreinigungen erreicht. Bisher ist beides nicht eindeutig gelungen, es bleibt eine Herausforderung der methodischen Weiterentwicklung in der Zukunft.

Es wurde gezeigt, dass Photoleitungsmessungen und Lebensdauerbestimmungen bei bis zu vier Größenordnungen geringeren Injektionsleveln möglich sind als mit herkömmlichen Verfahren.

Die Kenntnis der Peakzuordnung ist Grundlage für Optimierungsarbeiten, u.a. an multikristallinem Silizium und an der prozessübergreifenden Defektuntersuchung an verschiedenen auf Silizium basierenden Halbleitern in unterschiedlichsten Verarbeitungsstufen. Darin ist ein großes Arbeitsfeld für MDP und MD-PICTS in den nächsten Jahren zu erwarten.

## 11 Danksagung

Eine umfassende wissenschaftliche Arbeit, die von der Methodenentwicklung, Apparaturbau und -Steuerung bis hin zur Auswertung und den Untersuchungen an einer Vielzahl von Materialien reicht, ist nicht ohne die Zusammenarbeit in einem Team und der Mitarbeit von Probenlieferanten und Werkstätten möglich.

Danken möchte ich:

- Meiner Frau Kerstin und meiner Tochter Antonia, für die stetige Unterstützung, Motivation, Verständnis und Geduld, wenn es wieder einmal später wurde.
- Prof. J.R. Niklas, durch dessen Ursprungsidee, seine hohe Innovationskraft und seine engagierte Zusammenarbeit und konstante Unterstützung auf allen Gebieten viele Ziele erst in greifbare Nähe rückten.
- Einem gut strukturierten, sich ergänzenden und harmonisierenden Team von Doktoranden, insbesondere Dr. Bianca Gründig-Wendrock, Dipl. Nat. Torsten Hahn, Dipl. Nat. Kathrin Niemietz und Dipl. Nat. Sabrina Hahn.
- Dem nichtwissenschaftlichen Personal in den Werkstätten und der Probenvorbereitung sowie im Sekretariat, insbesondere auch für die Vielzahl von gefertigten Teststrukturen und Apparaturen, die unter Zeitdruck und mit hohem persönlichem Engagement entstanden. Besonderer Dank gilt Volker Müller (mech. Werkstatt) und Antje Buckentin (Elektronikwerkstatt).
- Dem wissenschaftlichen Personal, welches allen Fragestellungen offen gegenüberstand und Quelle mancher Idee war, insbesondere auch Dr. Matthias Wagner für die PL Messungen.
- Den Firmen, die die Arbeit finanziell ermöglicht haben: Siltronic AG, FCM, Deutsche Solar AG und ZMD. Stellvertretend möchte ich Dr. Armin Kempf von Siltronic AG für die Organisation der Probenpräparation, Korrelationsmessungen sowie zahlreiche wertvolle Diskussionen danken.
- Einer Vielzahl von Zulieferfirmen und Werkstätten für ihre zuverlässige und zeitnahe Arbeit.
- Studienarbeitern und Diplomanden für eine Reihe von ergänzenden Arbeiten.
- Meinen Eltern, die mich bis hierher begleitet und unterstützt haben.

## 12 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne zulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. J.R. Niklas (TU BA Freiberg)

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Kay Dornich, Freiberg 1. Februar 2006

## 13 Veröffentlichungen

Publikationen:

[1] K. Dornich, K. Niemietz, Mt. Wagner, J.R. Niklas

Contact less electrical defect characterisation of silicon by MD-PICTS

Elsevier, Materials Science in Semiconductor Processing, in press (2006)

[2] S. Hahn, K. Dornich, T. Hahn, A. Köhler, J.R. Niklas

Contact free defect investigation of wafer annealed SI InP

Elsevier, Materials Science in Semiconductor Processing, in press (2006)

[3] K. Dornich, K. Niemietz, Mt. Wagner, J.R. Niklas

Topographische kontaktlose Analytik elektrischer Defektparameter mittels MDP und MD-PICTS an Silizium

Freiberger Forschungshefte, in press (2006)

[4] S. Hahn, T. Hahn, K. Dornich, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas, P. Schwesig, G. Müller

Contact free defect investigation in as grown Fe doped SI - InP

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864 (2005), 573-578

[5] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas

Non destructive electrical defect characterisation and topography of silicon wafers and epitaxial layers

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864 (2005), 549-554

[6] K. Dornich, B. Gründig-Wendrock, T. Hahn, J.R. Niklas

Topography of defect parameters on Si and GaAs wafers

Adv. Eng. Mat. 6 (2004) 7, 598-602

[7] B. Gründig-Wendrock, K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas, U. Kretzer

Contact free investigation of the EL2 defect in surface regions of GaAs wafers

Eur. Phys. J. Appl. Phys. 27 (2004), 363-366

[8] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas

Berührungslose defektspezifische Topographie von Silicium-Wafern

Freiberger Forschungshefte, Werkstofftechnologie B327 (2004), 270

**Vorträge (Auswahl):**

[9] K. Dornich, K. Niemietz, T. Hahn, Mt. Wagner, J.R. Niklas

Contact less electrical defect characterisation of silicon by MD-PICTS

11<sup>th</sup> International Conference on Defects – Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Peking, China, 15.-19.09.2005

[10] K. Dornich, K. Niemietz, T. Hahn, Mt. Wagner, J.R. Niklas

Topographische, kontaktlose Analytik elektrischer Parameter mittels MDP und MD-PICTS an Silizium

Freiberger Siliciumtage 2005 - Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik, 15.-17.06.2005

[11] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas

Non destructive electrical defect characterisation and topography of silicon wafers and epitaxial layers

MRS Spring Meeting 2005, San Francisco, USA, 28.03. - 1.04.2005

[12] K. Dornich, K. Niemietz, T. Hahn, J.R. Niklas

Topographische kontaktlose Analytik elektrischer Defektparameter mittels MDP und MD-PICTS

43. Arbeitskreis Punktdefekte in Silizium, Dresden, 2./3.03.2005

[13] S. Hahn, K. Dornich, T. Hahn, B. Gründig-Wendrock, G. Gärtner, P. Schwesig, U. Sahr, G. Müller

Fe als Rekombinationszentrum in SI InP

DGKK – Herstellung und Charaktisierung von massiven Verbindungshalbleitern, Freiberg, 06./07.10. 2004

[14] A. Wohlrab, B. Gründig-Wendrock, K. Dornich, G. Gärtner, T. Hahn, J.R. Niklas, F.M. Kießling

Weiterführende PICTS und TSC- Untersuchungen von EL2 und EL3 in GaAs

DGKK – Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Halle, 31.03./01.04.2004

[15] K. Dornich, P. Schwesig, T. Hahn, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas, U. Sahr, G. Müller

Untersuchung der Fe Verteilung in SI InP durch MDP und MD-PICTS erste Ergebnisse

DGKK – Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Halle, 31.03./01.04.2004

[16] B. Gründig-Wendrock, K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas, U. Kretzer

Contact free investigation of the EL2-defect in surface regions of GaAs wafers

10<sup>th</sup> International Conference on Defects – Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Batz-sur-Mer, Frankreich, 29.09.-02.10.2003

[17] B. Gründig-Wendrock, K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas

Oberflächennahe Detektion von EL2/EL2+ in GaAs mittels HT-MD-PICTS

DGKK – Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Freiberg, 16./17.10.2002

#### **Poster (Auswahl):**

[18] S. Hahn, K. Dornich, T. Hahn, A. Köhler, J.R. Niklas

Contact free defect investigation of wafer annealed SI InP

11<sup>th</sup> International Conference on Defects – Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Peking, China, 15.-19.09.2005

[19] K. Dornich, K. Niemietz, T. Hahn, G. Erfurt, J.R. Niklas

Contact less investigation of electrical properties and defect spectroscopy of mc-silicon at low injection levels

11<sup>th</sup> International Conference on Defects – Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Peking, China, 15.-19.09.2005

[20] T. Hahn, S. Hahn, K. Dornich, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas, P. Schwesig, G. Müller

Contact free defect investigation in as grown Fe doped SI - InP

MRS Spring Meeting 2005, San Francisco, USA, 28.03. - 1.04.2005

[21] K. Dornich, K. Niemitz, T. Hahn, G. Erfurt, J.R. Niklas

Hochaufgelöste elektrische Charakterisierung von mc - Si

Freiberger Siliciumtage 2005 - Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik, 15.-17.06.2005

[22] K. Dornich, T. Hahn, K. Niemietz, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas, A. Kempf, G. Schramm

Zerstörungsfreie Defektcharakterisierung und Topographie an Silizium Wafern

10th Augustusburg Conference od Advanced Science, Augustusburg, Deutschland, 23.-25.09.2004

[23] K. Dornich, K. Niemietz, T. Hahn, U. Weissker, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas

Kontaktlose topographische Defektanalytik an Poly Si

10th Augustusburg Conference od Advanced Science, Augustusburg, Deutschland, 23.-25.09.2004

[24] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas

Berührungslöse defektspezifische Topographie von Silicium- Wafern

Freiberger Siliciumtage 2003 - Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik, 19.-21.06.2003



## 14 Abbildungsverzeichnis

Bild 1: Abhängigkeit der Rekombinationsmechanismen von der Überschussladungsträgerkonzentration bzw. Injektionsrate, Beispielrechnung am $B_iO_i$ Komplex in Silizium .....	15
Bild 2: Gemessene effektive Lebensdauer in Abhängigkeit der Probendicke bei konstanter Oberflächenrekombination an p- dotiertem Silizium.....	17
Bild 3: Photoleitungssignal eines rechteckigen Pulses, p- dotierter Silizium Wafer (a). Der Transiententeil, welcher durch die Rekombination freier Ladungsträger verursacht wird, ist klar von der Reemission aus Defektzuständen in der logarithmischen Darstellung zu unterscheiden (b).....	26
Bild 4: Auswahl von MDP Auswertevarianten zur Bestimmung unterschiedlicher physikalischer Größen.....	28
Bild 5: Typische norm. Transienten bei unterschiedlichen Temperaturen (a), MD-PICTS Signal bei verschiedenen Korrelatoren (b).....	30
Bild 6: Eine Probe unter verschiedenen Anregungsbedingungen, Transienten (a), MD-PICTS Peak (b) .....	32
Bild 7: Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität. Verhältnis des Defektanteils einer Transiente zum Gesamtsignal (a), unterschiedliche Sättigung von Defekten (b).....	33
Bild 8: MDP / MD-PICTS Messsystem.....	35
Bild 9: Erster Prototyp MD-PICTS Messplatz und Tieftemperaturtopographie für Galliumarsenid, spätere Ausbaustufen wurden auch für Silizium optimiert. ....	36
Bild 10: MDP Messplatz für bis zu 12“ Wafer mit Mikrowellenspektrometer .....	38
Bild 11: Schematischer Aufbau eines Mikrowellenspektrometers .....	39
Bild 12: Mikrowelleneindringtiefe in Material mit unterschiedlichem spezifischen Widerstand .....	40
Bild 13: Lebensdauertopogramm an einem kontaminierten p- dotierten Czochralski gezogenen Silizium Wafer mit thermischem Oxid. 657 nm Anregungswellenlänge, optische Leistung 5 mW (a), charakteristische Transienten (b), logarithmiert (c) .....	43
Bild 14: Topogramm der Diffusionslänge in Bezug zu Beweglichkeitsinhomogenitäten.....	43
Bild 15: Tiefeninformation aus Defekttopogrammen bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen an einem Silizium Wafer mit thermischem Oxid, 657 nm, 5mW (a), 975 nm, 6 mW (b) .....	44

Bild 16: Lebensdauertopogramm (a), Defekttopogramm (b).....	44
Bild 17: Diffusionslängentopogramm einer epitaktischen Schicht n/n+, Epi: 15 $\Omega\text{cm}$ , 50 $\mu\text{m}$ ; Substrate: 0,02 $\Omega\text{cm}$ (a), ausgewählte Transienten an zwei typischen Punkten (b) .....	47
Bild 18: Lebensdauertopogramm des selben oberflächenpassivierten Epi Wafers wie in dem vorigen Bild mit einem kommerziellen $\mu$ - PCD Mikrowellenreflexionsmessplatz gemessen (a), eine typische Transiente (b) .....	47
Bild 19: Diffusionslängentopogramm: nicht passivierte epitaktische Schicht bei 975 nm (a), passivierte Epi- Schicht bei 975 nm (b), passiviert Epi bei 657 nm Anregungswellenlänge (c) .....	48
Bild 20: Beweglichkeitstopogramme, 6 " p- dotiertes Float- Zone gezogenes Silizium (a), n- dotiertes Czochralski- gezogenes Silizium (b), typische Transienten (c) .....	49
Bild 21: Widerstand ( $\rho$ ) von p- dotierten, Czochralski Silizium Proben nach Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen .....	55
Bild 22: MD-PICTS Spektrum von p- dotierten, Czochralski Silizium Proben nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen .....	56
Bild 23: MD-PICTS Spektrum der radialen Defektverteilung in 650°C getempertem p- dotiertem Czochralski- Silizium.....	58
Bild 24: Photolumineszenz Spektrum unter unterschiedlichen Anregungsbedingungen, p- dotiertes Czochralski- Silizium, 900°C getemperte Probe.....	59
Bild 25: Photolumineszenz Spektren einer Messserie temperaturbehandelten p- dotierten Czochralski- Siliziums .....	60
Bild 26: Intensitätsvergleich signifikanter Linien im Photolumineszenz- Spektrum in Abhängigkeit von Temperbedingungen .....	61
Bild 27: Stickstoff- Konzentration aus FTIR- Messungen nach Temperung bei 600°C, 6 h unter N <sub>2</sub> - Atmosphäre.....	64
Bild 28: Peak- Intensität einer Probe in Abhängigkeit von der Sättigung der Peaks, 300 l NH <sub>3</sub> dotiert vom Kristallanfang (Position 4).....	65
Bild 29: Unterschiedliche Stickstoff Dotierstoffkonzentrationen an drei Kristallen jeweils am Kristallanfang Position 4 (a) und Position 14 (b).....	67
Bild 30: MD-PICTS Spektrum in Abhängigkeit von der Kristallposition an drei unterschiedlich Stickstoff- dotierten Kristallen.....	68
Bild 31: MD-PICTS Spektrum an unterschiedlich oberflächenbehandelten Proben (a), nach Temperung (b).....	69
Bild 32: Probenbehandlung.....	71

---

Bild 33: MD-PICTS an n- dotiertem Float Zone- Silizium mit unterschiedlicher Temperaturbehandlung.....	72
Bild 34: MD-PICTS an p- dotiertem Float Zone- Silizium mit unterschiedlicher Temperaturbehandlung.....	73
Bild 35: Injektionslevelabhängige Messungen vor und nach Eisen-Bor Paar- Spaltung mit MDP (a), mit $\mu$ -PCD und SPV (b).....	77
Bild 36: Injektionslevelabhängige Lebensdaueremessungen an unterschiedlich Metall- kontaminierten p- dotierten Silizium- Proben.....	78
Bild 37: MD-PICTS Messungen an $2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm <sup>3</sup> Metall- kontaminierten Proben (a), Einfluss der Eisen-Bor- Paar Spaltung auf die Peaklage (b).....	79
Bild 38: MD-PICTS- Spektren von multikristallinen Silizium Wafern aus unterschiedlichen Blockpositionen, optische Anregung: Infrarot Laser 950 nm, 5,5 mW .....	81
Bild 39: Diffusionslängentopogramm as- grown multikristalliner Siliziumwafer (a), fertige Solarzelle (b), Injektionsrate etwa 1 Sonne (100 mW/cm <sup>2</sup> ).....	82
Bild 40: Photoleitungstopogramme von Float Zone- (a) und Czochralski- Silizium (b) nach den ersten Oxidationsschritten für die Herstellung analoger Bauelemente. ....	84
Bild 41: Schlierenartige Strukturen an p- dotiertem Silizium, wie sie typischer Weise durch Probleme bei der Oberflächenbearbeitung entstehen.....	85
Bild 42: Photoleitungstopogramm, n dotierter, unprozessierter 6" Silizium Wafer, optische Anregung: 657 nm, 2,6 mW (a), Photoleitungstopogramm nach Strukturierung und Nitridabscheidung (b), Dunkelstrom Testmessung, 1 V Sperrspannung, 50°C (c), Photoleitungstopogramm eines Ausschnittes aus einem Bereich mit Prozessfehlern (d) 86	

## 15 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterscheidungsmerkmale einer Auswahl an untersuchten EPI Schichten.....	46
Tabelle 2: Zusammenstellung der einzelnen Aktivierungsenergien und Emissionsmaxima bezüglich eines Auswertefensters mit 20 $\mu$ s Startzeit. Defektgruppen desselben Ursprungs sind farblich gekennzeichnet .....	57

## 16 Abkürzungsverzeichnis

COP	crystal orientated particles
cw	continious wafe
CZ	Czochralski Silizium
D	Diffusionskonstante
DLTS	deep level transient spectroscopy
DZ	denuted zone
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
E <sub>c</sub>	Leitungsband
E <sub>v</sub>	Valenzband
Epi	epitaktische Schicht
ESR	electron spin resonance
FTIR	fourier transform infrarot spectroscopy
FZ	Float Zone Silizium
$\gamma$	Materialkonstante
IC	integrierte Schaltung
k	Boltzmann Konstante
L	Diffusionslänge
LBIC	light beam induced current
LED	Licht ausstrahlende Diode
mc	multikristallines Silizium
$\mu$ -PCD	microwave-photoconductive decay
MDP	microwave detected photoconductivity
MD-PICTS	microwave detected-photo induced current transient spectroscopy
n	negativ dotierter Halbleiter
N <sub>c</sub>	effektive Zustandsdichte, Leitungsband
N <sub>v</sub>	effektive Zustandsdichte, Valenzband

---

p	positiv dotierter Halbleiter
PAK	Akzeptorpeak in FZ Material
PD	Dislocation korrelierter Peak
PICTS	photo induced current transient spectroscopy
PL	Photolumineszens
PN	Stickstoff korrelierter Peak
PTD	TD Peak
P3	Peak ohne Zuordnung
RAM	random access memory, Schreib-Lese-Speicher
RTA	rapid thermal annealing
SPV	surface photovoltage
$s_r$	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
TD	thermischer Donator
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie
$\tau_{\text{eff}}$	effektive Lebensdauer
ULSI	ultra large scale integration

## 17 Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name:	Kay Dornich
Geboren:	27.04.1977 in Freital
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind

### beruflicher Werdegang:

08/2005 -	Geschäftsführer Freiberg Instruments
07/2002 -	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle Physik Freiberg
07/2002	Diplom Angewandte Naturwissenschaft, Studiendauer: 9,5 Semester
08/1999	Vordiplom
10/1997 - 7/2002	Studium Angewandte Naturwissenschaft Freiberg - Vertiefung: Stoffe der Mikroelektronik

### Schulausbildung:

1996 - 1997	Zivildienst
1996	Abitur
1994	High School Diplom (USA)
1993 - 1994	Austauschjahr in den USA, Osseo High School, Minnesota

### wissenschaftliche Arbeiten:

06/2002	Diplomarbeit ( Entwicklung einer Tieftemperatur Mikrowellencavity für Spinresonanzmessungen )
2001	Studienarbeit ( Experimentelle Untersuchung und theoretische Beschreibung der axialen Kohlenstoffverteilung in einem 6“ GaAs LEC - Kristall )

## 18 Quellverzeichnis

- [1] Dissertation: B. Gründig Wendrock, Mikrowellendetektierte Photoleitung und PICTS - Methodik und Anwendung auf GaAs (2005)
- [2] B. Gründig-Wendrock, K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas, U. Kretzer, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 27 (2004)
- [3] K. Dornich, B. Gründig-Wendrock, T. Hahn, J.R. Niklas, Adv. Eng. Mat. 6 (7), (2004)
- [4] K. Dornich, K. Niemietz, Mt. Wagner, J.R. Niklas, Elsevier, in press (2006)
- [5] K. Dornich, K. Niemietz, Mt. Wagner, J.R. Niklas, FG Forschungshefte, in press (2006)
- [6] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas, FG Forschungshefte, Werkstofftechn. B327 (2004)
- [7] K. Dornich, T. Hahn, J.R. Niklas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864 (2005)
- [8] Diplomarbeit: S. Hahn, Die Rolle des Eisens beim Kompensationsmechanismus in semi-isolierendem InP (2004)
- [9] S. Hahn, T. Hahn, K. Dornich, B. Gründig - Wendrock, J.R. Niklas, P. Schwesig, G. Müller, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864 (2005)
- [10] S. Hahn, K. Dornich, T. Hahn, A. Köhler, J.R. Niklas, Elsevier, in press (2006)
- [11] Diplomarbeit: K. Preuß, Charakterisierung tiefer Störstellen in dünnen Schichten von CuGaSe<sub>2</sub> auf GaAs- oder Glassubstrat mit MD-PICTS und TSC (2005)
- [12] D.T. Stevenson, R.J. Keys, J. Appl. Phys. 26 (1955)
- [13] D.K. Schroder, Semicon. mat. and device charac., J. Wiley & Sons, Inc. (1998)
- [14] Bergmann, Schaefer, Lb. der Exp.Ph., Band 6 , W. de Gru. & Co (1992)
- [15] J.W. Orton, P. Blood, The electrical characterization of Semicon., Acad. Press (1990)
- [16] S. Rein, Lifetime Spectroscopy, Springer (2005)
- [17] W. Shockley, W.T. Read, Phys. Rev. 87, (5) (1952)
- [18] O. Palais, J. Gervais, E. Yakimov, S. Martinuzzi, Eur. Phys. J. AP 10, (2000)
- [19] Diplomarbeit: B. Gründig, Mikrowellendetektierte PICTS an Störstellen in GaAs (2001)
- [20] R.E. Kremer, M. C. Arikan, J.C. Abele, J. S. Blakemore; J. Appl. Phys. 62 (6), (1987)
- [21] P.K. Giri, Y.N. Mohapatra; J. Appl. Phys. 78 (1), (1995)
- [22] WT – 85T User's Manual, Vol.1, Operation, Semilab Rt. Budapest
- [23] Diplomarbeit: K. Niemietz, Untersuchung prozessinduzierter Defekte an Si-Wafern mit MDP und MD-PICTS, Institut für Experimentelle Physik Freiberg ( 2004)



- 
- [24] WT – 2000 User's Manual, Vol. 1, Operation, Semilab Rt. Budapest
  - [25] Dissertation: M. Rinio, Untersuchung der prozessabhängigen Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in Siliziumsolarzellen (2004)
  - [26] L. Dobaczewski, A.R. Peaker, K. Bonde Nielsen, J. Appl. Phys. 96, 9, (2004)
  - [27] O. Yoshie, M. Kamihara, Jap. J. Appl. Phys. 22, 4, (1983)
  - [28] Dissertation: G. Zychowitz, Ein Beitrag zum Nachweis tiefer Störstellen in halbisolierendem GaAs mittels PICTS (voraussichtlich 2006)
  - [29] D. Menichelli, M. Bruzzi, Nuclear Ins. and Methods in Phys. Res. A 485 (2002)
  - [30] O Yoshie; M. Kaminhara, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985)
  - [31] P. Hlinomaz, V. Smid, J. Kristofik, J.J. Mares, Sol. State Comm. 78 (11), (1991)
  - [32] Gründig-Wendrock, B., Jurisch, M., Niklas, J.R., Mat. Science and Eng. B91-92 (2002)
  - [33] J.R. Niklas, W. Siegel, M. Jurisch, U. Kretzer, Mat. Science and Engin. B80 (2001)
  - [34] Diplomarbeit: K. Dornich, Entwicklung einer Tieftemperatur Microwellencavity für Spinreaonanzmessungen, (2002)
  - [35] Charles P. Poole, ESR, Second Edition, Dover Publications (1996)
  - [36] Definition Zirkulator: <http://zirkulator.lexikona.de/art/Zirkulator.html> (2.1.2006)
  - [37] T. Koryu Ishii, Handbook of Microwave Technology, Academic Press, Vol. 1 (1995)
  - [38] Y. Hayamizu, R. Hoshi, Y. Kitagawara, T. Takenaka; SPIE Vol. 2638
  - [39] J.F. Park, D. K. Schroder, S. E. Tan, B. D. Choi, M. Fletcher, A. BuCZkowski, F. Kirscht, The Electrochem. Society, 148 (8), (2001)
  - [40] S. Lee, D. K. Schroder, IEEE Transaction on Electron Devices, 46 (5), (1999)
  - [41] P. Renaud, A. Walker; Solide State Technology, (2000)
  - [42] T. Pavelka, Z. Batari, Electrochem. Society Proceedings Vol. 99 – 16
  - [43] Borghesi, Pivac, Sassella, Stella; J. Appl. Phys. 77 (9) (1995)
  - [44] C.J. Varker, K.V. Ravi, J. Appl. Phys. 454, (1974)
  - [45] A.Y. Liang, C.J. Varker, Lifetime Factors in Silicon , ASTM, PA (1980)
  - [46] H. J. Queisser, A. Goetzberger, Philos. Mag. 8 (1963)
  - [47] P.C. Parekh, Solid-State Electron. 14 (1971)
  - [48] J.M. Hwang, D.K. Schroder, J. Appl. Phys. 59 (1986)
  - [49] S.K. Pang, A. Rohatgi, J.Electrochem. Soc. 138 (1992)
  - [50] N. Meilwes, J.R. Niklas, J.M. Spaeth, Mater. Sci, Forum, 65-66 (1991)
  - [51] P. Wagner, J. Hage, Appl. Phys. A 49 (1989)
  - [52] N. Meilwes, J.M. Spaeth, W. Götz, G. Pensl, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994)

- 
- [53] W. Bergholz, J.C. Hutchison, P. Pirouz, J. Appl. Phys. 58 (1985)
  - [54] N. Inoue, K. Watanabe, J. Cryst. Growth 84 (1987)
  - [55] W.A. Tiller, S. Hahn, F.A. Ponce, J. Appl. Phys. 59 (1986)
  - [56] Pivac, Ilic, Borghesi, Sasselle, Porrini; Vacuum 71 (2003)
  - [57] PL Messungen durchgeführt von Dr. Mt. Wagner, 18.05.2005 in Linköping
  - [58] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti, J. Phys.: Condens Matter 12 (2000)
  - [59] W. von Ammon, R. Hölzl, J. Virbulis, E. Dornberger, R. Schmolke, D. Gräf, J. Cryst. Growth 226, 19 (2001)
  - [60] P.J. Ashby, Kapitel 12, Properties of Silicon
  - [61] R. Jones, I. Hahn, J. P. Goss, P. R. Briddon, S. Oberg, <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/jones/papers/latest/gadest.pdf> (2005)
  - [62] J.P. Goss, I. Hahn, R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg, Phys. Rev. B 67, Art. 045206 (2003)
  - [63] Borghesi, Pivac, Sassella, Stella, J. Appl. Phys. 77 (9), (1995)
  - [64] H. Ch. Alt, Y.V. Gomeniuk, F. Bittersberger, A. Kempf, D. Zemke, Appl. Phys. Lett. 87, 151909 (2005)
  - [65] Dissertation: C. P. Ewels, Density Functional Modelling of Point Defects in Semiconductors (1997)
  - [66] Messung durch Siltronic AG (2005)
  - [67] Dissertation: R. Hölzl, Untersuchung verschiedener Gettermechanismen in Siliciumscheiben mit einer neuartigen tiefenaufgelösten chemischen Ultraspurenanalyse, Burghausen (1999)
  - [68] J. Schmidt, K. Bothe, D. McDonald, J. Adey, R. Jones, D.W. Palmer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864, (2005)
  - [69] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber, Appl. Phys. A 70, (2000)
  - [70] T. Pavelka, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1340, (1998)
  - [71] Messungen: K. Niemietz, (2005)
  - [72] Diplomarbeit: A. Helbig, Prozessverfolgende Defektanalytik an n Si Wafern mittels MDP (2006)
  - [73] Messung: Stefan Hellwig Zfoundry (2005)
  - [74] Diplomarbeit: S. Würzner, Untersuchung von Oberflächendefekten an monokristallinem Solarsilizium mit MDP und MD-PICTS (2006)